

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDOS MICRORREOLÓGICOS DA BLENDAS PBT/SAN

Edson Noriyuki Ito

São Carlos

2006

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDOS MICRORREOLÓGICOS DA BLENDAS PBT/SAN

Edson Noriyuki Ito

**Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Orientador: Prof. Dr. Elias Hage Jr.

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosario Elida Suman Bretas

Agências Financiadoras: CAPES, FAPESP, PRONEX/FINEP

São Carlos

2006

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

I89em	<p>Ito, Edson Noriyuki. Estudos microrreológicos da blenda PBT/SAN / Edson Noriyuki Ito. -- São Carlos : UFSCar, 2006. 173 p.</p> <p>Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.</p> <p>1. Blendas poliméricas. 2. Microrreologia. 3. Compatibilização interfacial. 4. Poli(Tereftalato de butileno) - PBT. I. Título.</p> <p>CDD: 620.192 (20^a)</p>
-------	---

DEDICATÓRIA

“O saber não está na ciência alheia que se absorve, mas, principalmente, nas idéias próprias, que se geram dos conhecimentos absorvidos, mediante a transmutação por que passam no espírito que os assimila”.

Rui Barbosa

VITAE

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2003), Especialista em Tecnologia de Polímeros de Alto Desempenho (2002), Engenheiro de Materiais pela UFSCar (1991).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

EDSON NORIYUKI ITO

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM **22 DE SETEMBRO DE 2006**.

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. ELIAS HAGE JÚNIOR
ORIENTADOR PPG-CEM

PROF. DR. MARCELO MASSAYOSHI UEKI
SENAI / CIMATEC

PROF. DR. CARLOS ALBERTO FLÁVIO CORREA
USF

PROF. DR. SEBASTIÃO VICENTE CANEVAROLO JÚNIOR
PPG-CEM / UFSCar

PROF. DR. JOSE AUGUSTO MARCONDES AGNELLI
PPG-CEM / UFSCar

AGRADECIMENTOS

A **Deus** a quem tudo devo.

Ao professor Elias, pela dedicação incansável como orientador, pela convivência como um pai e pelo incentivo diário como amigo.

À professora Rosario, pela co-orientação e pelo apoio nos projetos propostos.

Ao PPG-CEM, pelas disciplinas oferecidas.

Aos professores Agnelli, Canevarolo e Sousa, pelas sugestões na qualificação ao doutorado.

À CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado. Ao NRPP/PRONEx, ao LCE/PRONEx e à FAPESP, pelas facilidades laboratoriais.

Às empresas GE Plastics South América, Bayer, Nitriflex, Resarbras, pela doação dos materiais que concretizaram a realização deste projeto.

Aos amigos do CCDM, pelas análises de cromatografia gasosa e análises termogravimétricas.

Ao Militão e à Helena, técnicos do laboratório de microscopia eletrônica, um agradecimento especial.

Ao professor Alberto, pelo apoio no laboratório de microscopia eletrônica.

Ao técnico Mário Miranda, pela amizade e assistência em todos os momentos.

Ao amigo Marcelo Ueki, pela discussão e apoio durante as etapas iniciais deste projeto.

Ao irmão de todos os momentos Carlos Razzino, obrigado por tudo.

Ao Nelson Larocca, pelo convívio, apoios diários, incentivos e colaboração nos projetos desenvolvidos.

À Lília Guerrini, pela amizade e consideração desde sempre.

À Cibele Lotti, pelos esclarecimentos e cumplicidade em apoiar e ajudar nos trabalhos reológicos.

Aos funcionários da secretaria da PPG-CEM.

A todos os colegas da pós-graduação, que de uma forma indireta

contribuíram para este trabalho fosse concluído. Muito obrigado!

RESUMO

O motivo que levou à realização deste trabalho de doutorado consistiu na necessidade de um melhor entendimento das características microrreológicas de blendas poliméricas constituídas de poli(tereftalato de butileno), PBT, como fase matriz, e do copolímero estireno-acrilonitrila, SAN, como fase dispersa. Os estudos microrreológicos realizados tiveram como enfoque principal analisar o comportamento reológico e a morfologia, bem como suas correlações na preparação da blenda imiscível PBT/SAN, com e sem a utilização de um compatibilizante interfacial. Nas análises do comportamento reológico, foram utilizadas reometria de torque, reometria rotacional na geometria de placas paralelas e reometria capilar. As medidas de tensões interfaciais foram realizadas através do método de retração de gotas elipsoidais modificado, utilizando-se de um microscópio óptico com luz polarizada acoplado a um estágio a quente. Nas análises morfológicas, foram utilizadas duas técnicas complementares, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com extração da fase dispersa com tetrahidrofurano (THF) e por microscopia eletrônica de transmissão (MET) com a deposição de tetróxido de rutênio (RuO_4) sobre a fase dispersa. Utilizando-se do método de retração de gota modificado, verificou-se que a tensão interfacial entre o polímero PBT e o copolímero SAN aumenta com o aumento da massa molar do PBT. Utilizando-se da reometria de placas paralelas a baixas taxas de cisalhamento, foi possível quantificar o aumento de viscosidade em função da reação das macromoléculas poliméricas na blenda PBT/SAN, compatibilizada ou não com o agente de compatibilização interfacial (o terpolímero metacrilato de metilmetacrilato de glicidila-acrilato de etila, MMA-GMA-EA). Por meio das caracterizações morfológicas, foi possível analisar os mecanismos de formação de fibrilas, cominuição e coalescência das partículas de fase dispersa e de suas interações com a adição de agentes de compatibilização interfacial. A técnica de reometria rotacional de placas paralelas em baixas taxas de cisalhamento mostrou-se extremamente eficiente na análise de compatibilização de blendas, que, na maioria das vezes, é feita através de

reometria de torque. Verificou-se que, a altas taxas de cisalhamento, a razão de viscosidade influencia a formação de fases mais finamente dispersas em função da taxa de cisalhamento aplicada à blenda PBT/SAN.

MICRORHEOLOGY OF POLY(BUTYLENE TEREPHTHALATE) / POLY(STYRENE-CO-ACRYLONITRILE) BLENDS

ABSTRACT

This work was motivated by the need of a better understanding of the microrheological characteristics of polybutylene terephthalate, PBT, polymer blends, such as the matrix phase PBT and the styrene-acrylonitrile, SAN copolymer as dispersed phase. The main purpose of the microrheological studies carried out was to analyze the rheological behavior and the morphology, as well as their correlation, in the preparation of the PBT/SAN immiscible blend, with and without the use of an interfacial compatibilizer. The rheological behavior was analyzed by torque rheometry, rotational rheometry with parallel-plates geometry, and capillary rheometry. The interfacial tensions were measured by the modified ellipsoidal drop retraction method, using an optical polarized light microscope coupled to a hot stage. Two complementary techniques were used in the morphological analyses: scanning electron microscopy (SEM) with tetrahydrofuran (THF) extraction of the dispersed phase, and transmission electron microscopy (TEM) with rutene tetroxide (RuO_4) deposition in the dispersed phase. The interfacial tension between the PBT polymer and the SAN copolymer was found to increase as the molar mass of the PBT increased. The use of rotational rheometry with parallel plates at low shear rates allowed the increase in viscosity to be quantified as a function of the reaction of the polymeric macromolecules in the PBT/SAN blend compatibilized or not with the interfacial compatibilizer, the MMA-GMA-EA copolymer. Based on the morphological characterizations, an analysis was made of the fibril formation mechanisms, break up and coalescence of the particles of dispersed phase and their interactions with the addition of interfacial compatibilizers. The rotational rheometry at low shear rates proved to be extremely efficient in the analysis of blend compatibilization, which is usually analyzed by torque rheometry. It was checked that, at high shear rates, the viscosity ratio influenced the formation of more finely dispersed phases.

PUBLICAÇÕES & APRESENTAÇÕES DE TRABALHOS

APRESENTAÇÕES EM CONGRESSOS NACIONAIS

Trabalhos do Mestrado

- ITO, E.N.; COVAS, J.A.; PESSAN, L.A.; HAGE JR., E. Desenvolvimento de morfologia de fases da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de extrusão e moldagem por injeção. In: 5^a. Jornada Científica da UFSCar, São Carlos – SP. II Congresso de Pós-Graduação da UFSCar, setembro, 2003.

- ITO, E.N.; PESSAN, L.A.; COVAS, J.A.; HAGE JR., E. Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção. In: 7° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. **Anais**, Belo Horizonte – MG, Novembro, 2003, p.p. 514-515.

Trabalhos do Doutorado

- ITO, E.N.; UEKI, M.M.; BRETAS, R.E.S.; HAGE JR., E. Determinação da tensão interfacial para o sistema PBT/SAN através do Método de Retração de Gotas. In: 7° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. **Anais**, Belo Horizonte – MG, Novembro, 2003, p.p. 265-266.

- ITO, E.N.; BRETAS, R.E.S.; HAGE JR., E. Análise de sistemas reativos *in situ* à base de PBT fundido através de reometria de torque em placas paralelas. In: 8° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. **Anais**, Águas de Lindóia – SP. Novembro, 2005, p.p. 1266-1267.

- ITO, E.N.; BRETAS, R.E.S.; HAGE JR., E. Avaliação da tensão interfacial de PS e PMMA em PBT pelo método de retração de gotas. In: 8° CONGRESSO

BRASILEIRO DE POLÍMEROS. **Anais**, Águas de Lindóia – SP. Novembro, 2005, p.p. 1270-1271.

- ITO, E.N.; LAROCCA, N.M.; UEKI, M.M.; BRETAS, R.E.S.; HAGE JR., E. Estudo da influência da massa molar do PBT na morfologia da blenda PBT/SAN. In: 8° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. **Anais**, Águas de Lindóia – SP. Novembro, 2005, p.p. 1272-1273.

CONGRESSOS INTERNACIONAIS

Trabalhos do Mestrado

- ITO, E.N.; HAGE JR., E.; COVAS, J.A.; PESSAN, L.A. Development of phase morphology of extruded and moulded PBT/ABS blends. In: POLYMER PROCESSING SOCIETY 19TH ANNUAL MEETING. **Anais**, Melbourne-Austrália, Julho, 2003.

- ITO, E.N.; HAGE JR., E.; COVAS, J.A.; PESSAN, L.A. Morphological development of phases in PBT/ABS blends during extrusion and injection molding. In: XIX CONGRESS OF THE BRAZILIAN SOCIETY FOR MICROSCOPY AND MICROANALYSIS. Caxambu – MG, **Acta Microscopica Supplement C**, v.12, pp.137-138, setembro, 2003.

Trabalhos do Doutorado

- ITO, E.N.; UEKI, M.M.; BRETAS, R.E.S.; HAGE JR., E. Determination of interfacial tension in PBT/SAN blends from the retraction of ellipsoidal drops. In: POLYMER PROCESSING SOCIETY 20TH ANNUAL MEETING. **Anais**, Akron-Ohio, Junho, 2004.

- ITO, E.N.; BRETAS, R.E.S.; HAGE JR., E. Influence of the PBT molecular weight on the morphology of PBT/SAN blends. In: POLYMER PROCESSING SOCIETY 2004 AMERICAS REGIONAL MEETING. **Anais**, Florianópolis-SC. Novembro, 2004, p.p. 312-313.

- ITO, E.N.; GUERRINI, L.M.; UEKI, M.M.; BRETAS, R.E.S.; HAGE JR., E. Capillary flow and morphology correlations for PBT/SAN blends. In: POLYMER PROCESSING SOCIETY 2004 AMERICAS REGIONAL MEETING. **Anais**, Florianópolis-SC. Novembro, 2004, p.p. 326-327.

- ITO, E.N.; LAROCCA, N.M.; BRETAS, R.E.S.; HAGE JR., E. Influence of the PBT molecular weight and reactive compatibilizers (MMA-GMA-EA) on the morphology of PBT/SAN blends. In: POLYMER PROCESSING SOCIETY 22TH ANNUAL MEETING. **Anais**, Yamagata-Japão, Julho, 2006.

- ITO, E.N.; LAROCCA, N.M.; TRIVEÑOS RIOS, C.; PESSAN, L.A.; BRETAS, R.E.S.; HAGE JR., E. Microrheology of Poly(butylenes terephthalate) / Poly(styrene-co-acrylonitrile) blends compatibilized by MMA-GMA copolymer. In: MICROMAT 2006. **Anais**, Florianópolis-SC, Outubro, 2006.

- ITO, E.N.; LAROCCA, N.M.; PESSAN, L.A.; HAGE JR., E. Influence of the molecular structure of reactive compatibilizer on the morphology of PBT/SAN/compatibilizer blends. In: MICROMAT 2006. **Anais**, Florianópolis-SC, Outubro, 2006.

ARTIGOS NACIONAIS

Artigo do Mestrado

- ITO, E.N.; PESSAN, L.A.; COVAS, J.A.; HAGE JR., E. Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas

de mistura por extrusão e moldagem por injeção. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. XIV, n. 2, p.p. 83-92, 2004.

ARTIGOS INTERNACIONAIS

Artigo do Mestrado

- ITO, E.N.; HAGE JR., E.; COVAS, J.A.; PESSAN, L.A. Analysis of the morphological development of PBT/ABS blends during the extrusion and injection molding processes.. In: **International polymer processing**, Munich, v.XVIII, n.ISSUE 4, p.p. 376-381, 2003.

SUMÁRIO

	Pág
<i>BANCA EXAMINADORA</i> _____	<i>i</i>
<i>AGRADECIMENTOS</i> _____	<i>iii</i>
<i>RESUMO</i> _____	<i>v</i>
<i>ABSTRACT</i> _____	<i>vii</i>
<i>PUBLICAÇÕES & APRESENTAÇÕES DE TRABALHOS</i> _____	<i>ix</i>
<i>SUMÁRIO</i> _____	<i>xiii</i>
<i>ÍNDICE DE TABELAS</i> _____	<i>xix</i>
<i>ÍNDICE DE FIGURAS</i> _____	<i>xxi</i>
<i>SÍMBOLOS E ABREVIATURAS</i> _____	<i>xxvii</i>
1 INTRODUÇÃO _____	1
2 FUNDAMENTOS E REVISÃO DA LITERATURA _____	5
2.1 Termodinâmica em misturas poliméricas _____	5
2.2 Conceitos fundamentais do estudo de reologia de polímeros ____	10
2.3 Estudo dos comportamentos microrreológicos de polímeros ____	13
2.3.1 Reologia de emulsão _____	13
2.3.2 Deformabilidade da gota Newtoniana _____	13
2.3.3 Instabilidade da fibrila Newtoniana _____	17
2.3.4 Fibrilação da gota e cominuição em função do número de capilaridade reduzido e da razão de viscosidade _____	19

2.3.5 Coalescência _____	23
2.3.6 Importância dos mecanismos de cominuição e coalescência de blendas poliméricas _____	28
2.4 Predição do tamanho das gotas durante a etapa de mistura ____	32
2.5 Análise de blendas poliméricas através de reometria de torque _____	34
2.6 Análise de blendas poliméricas através de reometria a baixas taxas de cisalhamento em placas paralelas _____	38
2.7 Estudo do método de medidas de tensão interfacial em blendas poliméricas _____	41
2.8 Poli(tereftalato de butileno) e suas blendas _____	48
3 OBJETIVO, ESTRATÉGIA E CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO ____	55
3.1 Objetivo _____	55
3.2 Abordagem da estratégia _____	55
3.3 Contribuição desse trabalho _____	55
4 MATERIAIS E MÉTODOS _____	57
4.1 Materiais utilizados _____	57
4.2 Métodos _____	58
4.2.1 Determinação da massa molar numérica média _____	59
4.2.1.1 Por viscosimetria do polímero PBT _____	59

4.2.1.2 Por Cromatografia de exclusão por tamanho – SEC do SAN, MMA-GMA-EA, MMA-EA, PS e PMMA _____	59
4.2.2 Determinação da composição química do copolímero SAN ____	60
4.2.3 Síntese do terpolímero MMA-GMA-EA e do copolímero MMA-EA _____	60
4.2.4 Caracterização dos copolímeros acrílicos MMA-GMA-EA _____	61
4.2.4.1 Análise termogravimétrica (TG) do terpolímero acrílico MMA-GMA-EA _____	61
4.2.4.2 Determinação da concentração de grupos GMA no terpolímero acrílico MMA-GMA-EA _____	62
4.2.5 Análises reológicas _____	62
4.2.5.1 Análise realizada em baixas taxas de cisalhamento _____	62
4.2.5.1.1 Reometria rotacional de deformação controlada _____	62
4.2.5.1.2 Reometria rotacional de tensão controlada _____	63
4.2.5.1.2.1 Extrusão dos materiais _____	63
4.2.5.1.2.2 Reometria rotacional _____	66
4.2.5.2 Análise realizada através de reometria de torque _____	67
4.2.5.3 Análise em altas taxas de cisalhamento _____	68
4.2.6 Determinação da tensão interfacial _____	70
4.2.7 Caracterização morfológica _____	71

4.2.7.1 Por microscopia óptica (MOLP) _____	72
4.2.7.2 Por microscopia eletrônica de varredura (MEV) _____	73
4.2.7.3 Por microscopia eletrônica de transmissão (MET) _____	73
4.2.7.4 Análises de imagens _____	74
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES _____	75
5.1 Caracterização dos materiais utilizados _____	75
5.1.1 Características reológicas dos materiais utilizados _____	79
5.1.2 Características físico-químicas dos materiais utilizados _____	81
5.2 Determinação da tensão interfacial para os sistemas PBT/SAN, PBT/PS e PBT/PMMA _____	84
5.2.1 Análise da tensão interfacial em blendas binárias PBT/SAN _____	84
5.2.2 Análise da tensão interfacial em blendas binárias PBT/PS e PBT/PMMA _____	86
5.2.3 Resultados de tensão interfacial experimental e teórico das blendas PBT/SAN, PBT/PS e PBT/PMMA _____	88
5.2.4 Análise de sistemas miscíveis através de microscopia óptica _____	90
5.3 Análise do comportamento de fusão das partículas dos polímeros PBT, SAN e MMA-GMA-EA e de suas misturas _____	92
5.4 Análise do comportamento reológico sob placas paralelas das partículas dos polímeros PBT, SAN e MMA-GMA-EA e de suas	

misturas _____	99
5.5 Análise do comportamento reológico e morfológico das misturas realizadas em reômetro de torque HAAKE na morfologia das blendas _____	110
5.5.1 Reometria de torque _____	110
5.5.2 Reometria através de placas paralelas e capilar _____	113
5.5.3 Análise morfológica das blendas binárias PBT/SAN _____	115
5.5.4 Análise morfológica das blendas PBT/SAN compatibilizadas _____	121
5.5.5 Trabalho complementar da análise morfológica das blendas PBT/SAN compatibilizadas _____	124
5.6 Análise do comportamento reológico e morfológico dos materiais e de suas misturas processadas em reômetro capilar _____	129
5.6.1 Reometria capilar _____	129
5.6.2 Morfologia das blendas processadas através de reômetro capilar _____	133
6 CONCLUSÕES _____	137
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS _____	139
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	141
APÊNDICE A _____	157
APÊNDICE B _____	159

APÊNDICE C _____	161
APÊNDICE D _____	165
APÊNDICE E _____	167
APÊNDICE F _____	171
ANEXO A _____	173

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Parâmetros do número da capilaridade crítica para gota rompida sob fluxo de cisalhamento e extensional em sistemas Newtonianos.....	17
Tabela 4.1	Valores de índice de fluidez de alguns polímeros utilizados neste trabalho.....	58
Tabela 4.2	Materiais que foram extrudados.....	65
Tabela 4.3	Composições utilizadas nos ensaios reológicos.....	67
Tabela 5.1	Massas molares numéricas médias utilizadas neste trabalho.....	76
Tabela 5.2	Resultados das análises de absorção atômica de resíduos metálicos no PBT40.....	78
Tabela 5.3	Viscosidade a taxa zero (η_0) e da razão de viscosidade (p)	81
Tabela 5.4	Densidades e tensões superficiais do PBT, SAN, PS e PMMA.....	84
Tabela 5.5	Valores experimentais e teóricos de tensão interfacial das blendas PBT/SAN, PBT/PS e PBT/PMMA.....	88
Tabela 5.6	Valores experimentais de tensão interfacial da blenda PA6/SAN obtidos por Son e Yoon.....	90
Tabela 5.7	Valores de temperatura de mudança de forma dos materiais.....	96
Tabela 5.8	Valores de razão de viscosidade em algumas taxas de cisalhamento a 240°C das blendas binárias PBT/SAN determinados em reômetro de placas paralelas e capilar....	115
Tabela 5.9	Valores de tensão interfacial e razão de viscosidade das blendas PBT/SAN, viscosidade da matriz, taxa de cisalhamento aplicada e o limite do diâmetro calculado segundo a equação de Taylor.....	119
Tabela 5.10	Diâmetro numérico médio (D_n) das partículas de fases dispersas das blendas PBT/SAN e PBT/SAN/MMA-GMA-EA em função da composição.....	124

Tabela 5.11	Razão de viscosidade entre o PBT e o copolímero SAN obtido por reometria capilar a 240°C.....	132
Tabela E.1	Densidade de energia de interação binária (B_{ij}) da blenda PBT/SAN em função da porcentagem de massa de acrilonitrila a temperatura de 25°C.....	168

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama de equilíbrio de fases para blendas poliméricas: (a) dependência da energia livre de mistura com a composição (escala arbitrária) para temperaturas acima e abaixo do valor crítico; (b) temperatura crítica superior de solução (UCST); (c) temperatura crítica inferior de solução (LCST).....	8
Figura 2.2	Ilustração do papel da energia de interação polímero-polímero (B) sobre a estrutura e propriedades de blendas poliméricas.....	10
Figura 2.3	Deformação de uma gota segundo a teoria de Taylor.....	14
Figura 2.4	Instabilidade senoidal da fibrila (“threads”).....	18
Figura 2.5	Figura esquemática representando duas gotas em fase de colisão com a redução da espessura do filme entre as partículas.....	24
Figura 2.6	Ilustração esquemática do mecanismo através do qual os copolímeros interfaciais evitam o processo de coalescência	30
Figura 2.7	Ilustração esquemática do desenvolvimento de morfologia de fase dispersa, comparando-se uma condição sem a formação de copolímero interfacial com outra em que a taxa de reação é alta em comparação com o tempo de coalescência.....	31
Figura 2.8	Transição desde a formação da camada fundida na zona de fusão, passando pela formação de fibrilas e finalizando com a formação de gotas da fase minoritária dentro de uma extrusora monorroscas.....	34
Figura 2.9	Dimensões dos rotores e da câmara de mistura do misturador interno utilizado no reômetro de torque Haake.....	35
Figura 2.10	Representação da estrutura química da unidade repetitiva do poli(tereftalato de butileno).....	48
Figura 2.11	Representação da estrutura química da unidade repetitiva	

	do copolímero poli(estireno-co-acrilonitrila).....	50
Figura 2.12	Representação da estrutura química das unidades repetitivas do terpolímero aleatório MMA-GMA-EA.....	51
Figura 2.13	Mapa de miscibilidade a 100°C para as blendas 50/50 (% em massa) dos copolímeros MMA-GMA e SAN.....	52
Figura 2.14	Mapa de miscibilidade a 120°C para as blendas 50/50 (% em massa) dos copolímeros MMA-EA e SAN.....	53
Figura 4.1	Fluxograma representando a preparação e caracterizações químicas e moleculares dos polímeros utilizados.....	58
Figura 4.2	Fluxograma das etapas representando o procedimento das medidas de tensão interfacial.....	63
Figura 4.3	Fluxograma das etapas representando o procedimento das medidas reológicas de reatividade realizadas a baixas taxas de cisalhamento no reômetro rotacional.....	65
Figura 4.4	Fluxograma do procedimento das medidas realizadas no reômetro de torque e posterior análise de morfologia.....	68
Figura 4.5	Fluxograma do procedimento das medidas realizadas no reômetro capilar com variação da taxa de cisalhamento para posterior análise de morfologia.....	70
Figura 4.6	Modelo de seqüência de retração da gota com a variação dos semi-eixos L_i e B_i em em função do tempo (t_i).....	71
Figura 4.7	Relação entre tempo e temperatura do ensaio da simulação do desenvolvimento de forma das amostras	72
Figura 4.8	Face de corte das amostras para MET das blendas PBT/SAN extrudadas no reômetro capilar.....	74
Figura 5.1	Modelo esquemático da blenda PBT/SAN/MMA-GMA-EA.....	79
Figura 5.2	Estrutura química da unidade repetitiva do poli(isoftalato de butileno).....	82
Figura 5.3	Tensão superficial do SAN em função da porcentagem de acrilonitrila a 20°C.....	82
Figura 5.4	Seqüência de ruptura das fibras e retração das gotas de SAN na matriz de PBT 40, depois de 45 minutos, à	

	temperatura de 240°C.....	85
Figura 5.5	Exemplo de taxa de retração das gotas de SAN na blenda PBT40/SAN.....	86
Figura 5.6	Seqüência de ruptura das fibrilas e de retração das gotas de PMMA e PS na matriz de PBT, à temperatura de 240°C.....	87
Figura 5.7	Fibra de SAN em uma matriz de: (a) PMMA à temperatura de 200°C; (b) PMMA à uma temperatura de 240°C, após 15 minutos; (c) PBT-g-MMA-GMA-EA, à temperatura de 240°C após 20 minutos.....	91
Figura 5.8	Diâmetro médio estatístico de 300 partículas de cada amostra.....	93
Figura 5.9	Mudança de forma visual do estado sólido e fundida dos polímeros utilizados.....	94
Figura 5.10	Curvas de perda de massa e perda de massa diferencial do terpolímero MMA-GMA-EA sob atmosfera dinâmica de N ₂	95
Figura 5.11	Mudança de forma do estado sólido para o fundido dos contatos polímero-polímero.....	97
Figura 5.12	Mudança de forma do estado sólido para o fundido dos contatos polímero-polímero das blendas utilizadas.....	99
Figura 5.13	Gráfico de viscosidade em função do tempo para os polímeros puros.....	100
Figura 5.14	Gráfico de viscosidade em função do tempo para o polímero PBT e compatibilizantes interfaciais.....	101
Figura 5.15	Gráfico de viscosidade em função do tempo para o copolímero SAN e compatibilizantes interfaciais.....	102
Figura 5.16	Gráfico de viscosidade em função do tempo para as blendas binárias PBT/SAN e blendas compatibilizadas.....	104
Figura 5.17	Viscosidade complexa em função do tempo do polímero PBT mostrando a cinética de reação do agente de compatibilização interfacial MMA-GMA-EA.....	105
Figura 5.18	Desenho esquemático das amostras entre as placas do reômetro rotacional. (a) PBT/SAN/MMA-GMA-EA e (b)	

	PBT+SAN+MMA-GMA. O índice “1” refere-se ao polímero PBT; índice “2” refere-se ao copolímero SAN; o índice “3” refere-se ao terpolímero MMA-GMA-EA.....	106
Figura 5.19	Mudança de forma do estado sólido e fundido da blenda extrudada PBT+SAN+MMA-GMA-EA.....	107
Figura 5.20	Mudança de forma do estado sólido e fundido da blenda extrudada a PBT+SAN+MMA-GMA-EA na temperatura de 240°C em função do tempo.....	108
Figura 5.21	Gráfico de viscosidade em função da frequência para os polímeros e blendas PBT/SAN compatibilizantes com o terpolímero MMA-GMA-EA.....	109
Figura 5.22	Curvas de torque em função do tempo por 10 minutos obtidas no reômetro Haake a 240°C e 50 rpm para os polímeros puros PBT20, PBT30, PBT40 e SAN77.....	110
Figura 5.23	Curvas de torque em função do tempo por 10 minutos obtidas no reômetro Haake a 240°C e 50rpm para as blendas binárias PBT30/SAN com a variação da porcentagem mássica de fase dispersa de 1 a 30%.....	111
Figura 5.24	Curvas de torque em função do tempo por 10 minutos obtidas no reômetro Haake a 240°C e 50 rpm para as blendas binárias PBT30/SAN/MMA-GMA-EA com a variação da porcentagem mássica de SAN de 0,95 a 28,5% e com do MMA-GMA-EA mantido a 5% em massa.....	112
Figura 5.25	Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a temperatura de 240°C, obtidas através de um reômetro rotacional.....	114
Figura 5.26	Fotomicrografias da blenda binária PBT/SAN com a extração da fase dispersa de SAN com THF obtidas por MEV das amostras misturadas em reômetro de torque, à temperatura de 240°C e 50 rpm.....	116
Figura 5.27	Diâmetro médio das partículas em função da porcentagem em massa de SAN.....	117

Figura 5.28	Diâmetro numérico médio das partículas em função da fração volumétrica de SAN, utilizando-se uma regressão linear nos resultados experimentais.....	121
Figura 5.29	Fotomicrografias da blenda PBT/SAN/MMA-GMA-EA com a extração da fase dispersa de SAN/MMA-GMA-EA com THF obtido por MEV das amostras misturadas em reômetro de torque Haake, à temperatura de 240°C e 50 rpm.....	122
Figura 5.30	Diâmetro médio das partículas em função da porcentagem em massa de SAN.....	123
Figura 5.31	Fotomicrografias das blendas PBT/SAN/MMA-GMA-EA em composição 80/15/5: (a) MMA-GMA-EA sintetizado em alta conversão e fracionada; (b) MMA-GMA-EA sintetizado em baixa conversão.....	126
Figura 5.32	Curvas de torque em função do tempo e temperatura dentro de um misturador interno de PBT/SAN/MMA-GMA-EA para as blendas com MMA-GMA-EA de baixa e de alta conversão.....	128
Figura 5.33	Curvas de reometria capilar dos polímeros SAN 77 da Bayer e SAN N da Nitriflex à temperatura de 240°C.....	130
Figura 5.34	Curvas de reometria capilar dos polímeros PBT20, PBT40, SAN N e das blendas desses polímeros com composição 80/20.....	131
Figura 5.35	Morfologia obtida por microscopia eletrônica de transmissão da blenda PBT/SAN processada em altas taxas de cisalhamento.....	134
Figura C.1	Curvas de torque em função do tempo por 10 minutos obtidas no reômetro Haake dos polímeros puros PBT20, PBT30, PBT40 e SAN77.....	161
Figura C.2	Curvas de torque em função do tempo por 10 minutos obtidas no reômetro Haake das blendas binárias PBT20/SAN.....	162
Figura C.3	Curvas de torque em função do tempo por 10 minutos	

	obtidas no reômetro Haake das blendas binárias PBT30/SAN.....	162
Figura C.4	Curvas de torque em função do tempo por 10 minutos obtidas no reômetro Haake das blendas binárias PBT40/SAN.....	163
Figura C.5	Curvas de torque em função do tempo por 10 minutos obtidas no reômetro Haake das blendas compatibilizadas PBT20/SAN/MMA-GMA-EA.....	163
Figura C.6	Curvas de torque em função do tempo por 10 minutos obtidas no reômetro Haake das blendas compatibilizadas PBT30/SAN/MMA-GMA-EA.....	164
Figura C.7	Curvas de torque em função do tempo por 10 minutos obtidas no reômetro Haake das blendas compatibilizadas PBT40/SAN/MMA-GMA-EA.....	164
Figura D.1	Fotomicrografia da fibra de SAN na matriz de PMMA (aumento 200x).....	165
Figura D.2	Fotomicrografia da fibra de SAN na matriz de PMMA (aumento 400x).....	165
Figura E.1	Densidade de energia de interação binária (B_{ij}) da blenda PBT/SAN em função da porcentagem em massa de acrilonitrila, à temperatura de 25°C.....	169
Figura E.2	Mapa de miscibilidade em função da densidade de energia de interação binária crítica da blenda PBT/SAN, à temperatura de 25°C.....	169
Figura F.1	Diferenças das morfologias da blenda binária PBT/SAN com extração da fase dispersa SAN, com THF obtidas através de fratura criogênica e por corte em micrótomo, à temperatura ambiente.....	171
Figura Anexo.1	Figura esquemática da seqüência dos elementos de rosca da extrusora utilizada.....	173

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- A – Amplitude de distorção
- A_0 – Amplitude de distorção no tempo zero
- ABS – Poli(acrilonitrila-co-estireno-g-butadieno)
- AES – Poli(acrilonitrila-EPDM-estireno)
- AFM – Microscopia de força atômica
- A_S – Área superficial
- AIBN – Azobisisobutironitrila
- PAN – Poliacrilonitrila
- B – Comprimento do eixo curto de um elipsóide
- B_{ij} – Energia de interação dos segmentos dos dois polímeros na mistura
- $B_{crítico}$ – Energia de interação dos segmentos em condições críticas de temperatura e composição da blenda
- b_i – Números constantes utilizadas em equações ($i=1, 2, 3, 4, \dots$)
- C – Constante de coalescência
- C_T – Constante independente de ϕ e proporcional a coalescência
- c – Concentração da solução
- c_i – Números constantes utilizadas em equações ($i=1, 2, 3, 4, \dots$)
- d – Diâmetro da gota
- d_{eq} – Diâmetro de equilíbrio da gota
- d^* – Diâmetro de equilíbrio da gota em um fluxo cisalhante simples
- d_c^* – Diâmetro de equilíbrio de Taylor
- D – Parâmetro de deformabilidade da gota
- D_a – Diâmetro da câmara de um misturador interno.
- $D_{máx}$ – Diâmetro máximo da gota
- $D_{crítico}$ – Parâmetro de deformabilidade crítica da gota
- D_0 – Parâmetro de deformabilidade da gota no equilíbrio
- De – Número de Deborah
- D_{eq} – Diâmetro final de equilíbrio das taxas do proceso de cominuição e coalescência
- D_{eq}^0 – Diâmetro final de equilíbrio das taxas do proceso de cominuição e

coalescência para $\phi=0$

DMSO – Dimetilsulfóxido

E – Tensor taxa de deformação

E^+ – Energia de coagulação mínima

EA – Acrilato de etila

E_{DK} – Energia para romper a partícula

E_h – Energia de ponte de hidrogênio

f – Função do número de capilaridade κ

f_i – Coeficientes que são função da razão de viscosidade ($i = 1$ e 2)

F_d – Componente da força dispersiva

F_p – Componente da força polar

G – Energia livre de Gibbs

G(-xy-) – Constante de atração molar

G' – Módulo de armazenamento

GMA – Metacrilato de glicidila

$g(S)$ – é função da equação de evolução de forma S.

h_c – Distância interpartícula crítica

I – Tensor unitário de segunda ordem

K – Parâmetro numérico

k, k_1 e k_2 – Constantes geométricas que dependem do formato dos rotores

k_B – Constante de Boltzmann

k_H – Constante de Huggins

k_K – Constante de Kraemer

k_{SB} – Constante de Schulz-Blaschke

$K_{\text{coalescência}}$ – Taxas de recombinação das gotas

$K_{\text{cominuição}}$ – Taxas de quebras das gotas

L – Comprimento do eixo longo de um elipsóide

LCST – Temperatura de solução crítica inferior

M_i – Massa molar do componente i

MEK – Metil-etil-cetona

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MMA – Metacrilato de metila

MMA-GMA-EA – Poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de glicidila-co-acrilato de etila)

MOLP – Microscopia óptica com luz polarizada

\overline{M}_n – Massa molar numérica média

\overline{M}_w – Massa molar ponderal média

N – velocidade do rotor (rpm) de um misturador interno

N^0 – Números de gotas coagulantes iniciais

N^+ – Números de gotas coagulantes quando $t = t_c$

n_{12} – Velocidade do rotor 1

n_{21} – Velocidade do rotor 2

OsO_4 – Tetróxido de ósmio

P – pressão

PBT – Poli(tereftalato de butileno)

PBT20 – Poli(tereftalato de butileno) com massa molar numérica média de 21300g/mol

PBT30 – Poli(tereftalato de butileno) com massa molar numérica média de 33600g/mol

PBT40 – Poli(tereftalato de butileno) com massa molar numérica média de 41700g/mol

PC – Policarbonato

PMMA – poli(metacrilato de metila)

Pr – Probabilidade de colisão das gotas

PS – Poliestireno

ρ – Razão de viscosidade

R – Constante universal dos gases

R^2 – Coeficiente de correlação obtido por regressão linear

R_g – Raio da gota

$R(z)$ – Crescimento de instabilidade capilar de Rayleigh

\overline{R} – Raio médio da fibrila

R_0 – Raio da gota no equilíbrio

RuO_4 – Tetróxido de rutênio

r_1 – Raio da maior seção do rotor de um misturador interno

r_2 – Raio da menor seção do rotor de um misturador interno

S – Equação de evolução de forma no campo de fluxo com tensor taxa de deformação e tensor vorticidade

S_c – Área interfacial de volume unitário de partículas esféricas monodispersas depois da coalescência

S_o – Área interfacial de volume unitário de partículas esféricas monodispersas antes da coalescência

SAN – Poli(estireno-co-acrilonitrila)

SAN77 – Poli(estireno-co-acrilonitrila) da empresa Bayer

SAN N – Poli(estireno-co-acrilonitrila) da empresa Nitriflex

SEC – Cromatografia de exclusão por tamanho

q – Taxa de crescimento do parâmetro de uma distorção

T – Temperatura absoluta

T_o – Torque de um misturador interno (N.m)

T_{cf} – Temperatura crítica de fluxo

T_g – Temperatura de transição vítrea

TG – Análise termogravimétrica

THF – Tetrahidrofurano

T_m – Temperatura de fusão cristalina

t – Tempo

t^* – Tempo reduzido

t_b – Tempo para que ocorra a cominuição

t_b^* – Tempo reduzido para alcançar o processo de cominuição

t_c – Tempo de coagulação

t_d^* – Tempo reduzido para alcançar deformação no equilíbrio

t_{camada} – Tempo de desenvolvimento do leito sólido até a formação da fibrilas

$t_{fibrilas}$ – Tempo de desenvolvimento das fibrilas até a formação de gotas dispersas

V_{molar} – Volume molar

v_1 – Velocidade tangencial do rotor 1 do misturador interno

v_2 – Velocidade tangencial do rotor 2 do misturador interno

- V_x / V – Fração de volume de emulsão sob cisalhamento uniforme
- W – Trabalho realizado de adesão interpartículas
- UCST – Temperatura de solução crítica superior
- y_1 – Menor distância entre o rotor e a câmara de um misturador interno
- y_2 – Maior distância entre o rotor e a câmara de um misturador interno
- z – Eixo de coordenada cartesiana
- ΔE – Densidade de energia coesiva
- ΔE^p – Densidade de energia coesiva do componente polar
- ΔG_M – Variação de energia livre de Gibbs para mistura em condições isotérmicas
- ΔG_m – Variação de energia livre de misturas
- ΔH_m – Variação da entalpia de misturas
- ΔS_m – Variação da entropia de misturas
- Λ – Comprimento de onda de instabilidade senoidal
- Σ – Densidade real
- $\Sigma_{\text{mínimo}}$ – Densidade necessária para estabilizar as partículas dispersas
- Σ_0 – Densidade quando a superfície da fase dispersa está totalmente coberta de copolímero
- Ω – Tensor vorticidade
- $\Omega(\Lambda, p)$ – Função hidrodinâmica tabulada por Tomotika
- α – Ângulo de orientação
- $\tilde{\chi}_{AB}$ – Parâmetro de interação Flory-Huggins polímero-polímero
- χ^p – Polaridade do material
- δt – Interação total
- δ^p – Componente polar
- δd – Interações dispersivas
- δp – Interações dipolo-dipolo permanente
- δh – Forças de ponte de hidrogênio
- ε – Deformação elongacional uniaxial
- ϕ_i – Fração volumétrica de fase i

- ϕ_M – Fração volumétrica do empacotamento máximo
- ϕ_o – Menor valor da fração volumétrica para o qual o desvio ocorre
- γ – Deformação de cisalhamento
- $\dot{\gamma}$ – Taxa de cisalhamento (s^{-1})
- $\dot{\gamma}_1$ – Taxa de cisalhamento máximo em um misturador interno
- $\dot{\gamma}_2$ – Taxa de cisalhamento mínimo em um misturador interno
- $[\eta]$ – Viscosidade intrínseca
- η^* – Viscosidade complexa
- η_d – Viscosidade da fase dispersa
- η_{eq} – Viscosidade equivalente
- η_m – Viscosidade da fase contínua
- η_r – Viscosidade relativa
- η_{sp} – Viscosidade específica
- η_0 – Viscosidade a taxa de cisalhamento zero
- η_1 – Viscosidade da fase matriz
- η_2 – Viscosidade da fase dispersa
- κ – Número de capilaridade ou número de Weber
- κ^* – Número de capilaridade reduzida
- κ_{crit} – Número de capilaridade crítica
- λ_1 – É igual ao semi-eixo maior ao quadrado L^2
- λ_2 – É igual ao semi-eixo menor ao quadrado B^2
- ρ_i – Densidade do material i
- ρ_d – Densidade da gota
- σ_{ij} – Tensão (ij=12 para tensão de cisalhamento e ij=11 para tensão elongacional)
- $(\sigma_{11} - \sigma_{22})_d$ – Primeira diferença de tensões normais da fase dispersa
- $(\sigma_{11} - \sigma_{22})_m$ – Primeira diferença de tensões normais da fase contínua
- τ – Tempo característico de relaxação
- υ_i – Coeficiente de tensão superficial da substância i

υ_i^d – Coeficiente de tensão superficial do componente não polar da substância i

υ_i^p – Coeficiente de tensão superficial do componente polar da substância i

υ^t – Coeficiente de tensão superficial total

υ_{12} – Tensão interfacial entre duas fases

υ_{12}^0 – Tensão interfacial entre duas fases na ausência de fluxo

$-dv/dT$ – Variação da tensão superficial em função da temperatura

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de blendas poliméricas é um importante e atrativo caminho para se obter novas aplicações de materiais poliméricos, reduzindo seu custo e otimizando suas propriedades. A maioria das blendas poliméricas desenvolvidas é imiscível e, assim, durante a etapa de processamento os componentes poliméricos formam sistemas multifásicos com uma variedade de morfologias, tais como: domínios dispersos, fibrilares, lamelares em matriz contínua e microestruturas co-contínuas. A imiscibilidade em blendas poliméricas, desde que haja um controle de morfologia, proporciona alternativas interessantes para seu desenvolvimento comercial, pois permite preservar as características intrínsecas de cada um dos componentes da blenda [01, 02].

O controle de morfologia é um fator crítico na otimização do desenvolvimento de blendas poliméricas multifásicas. A morfologia destas blendas poliméricas depende de variáveis, entre as quais, a tensão ou energia interfacial, a composição, a viscosidade do fundido, a razão de viscosidade e a taxa de cisalhamento aplicada [01, 02]. Segundo os estudos desenvolvidos por Favis e Willis [03], as morfologias de blendas poliméricas imiscíveis aparentam ser controladas pela seguinte hierarquia de efeitos: tensão interfacial > razão de viscosidade > tensão de cisalhamento.

As propriedades principais de blendas poliméricas multifásicas dependem fortemente do tamanho de partículas da fase dispersa ou de domínios dispersos, bem como da sua distribuição. O tamanho de partículas da fase dispersa depende, por sua vez, da viscosidade do fundido da matriz e da fase dispersa, da razão de viscosidade entre ambas as fases, da taxa de cisalhamento aplicada durante a mistura e da tensão interfacial [01, 04, 05].

Misturas de dois ou mais polímeros têm sido uma técnica efetiva e poderosa na obtenção de novos materiais poliméricos com propriedades mecânicas desejáveis. Geralmente as blendas poliméricas imiscíveis são compatibilizadas para atingirem um desempenho satisfatório [01, 02, 06].

Técnicas de compatibilização podem ser separadas em duas categorias principais: compatibilização física utilizando-se um copolímero em bloco ou enxertado como compatibilizante em uma mistura mecânica, e uma compatibilização química empregando um componente reativo que gera um compatibilizante *in situ* durante a mistura [07].

O desenvolvimento da morfologia de fase dispersa de uma blenda imiscível depende da ocorrência de dois processos simultâneos e competitivos: o de cominuição e o de coalescência da fase dispersa. A partir de uma determinada concentração crítica de fase dispersa, os efeitos da coalescência começam a influenciar mais do que o efeito de cominuição das partículas. Esses efeitos podem ser minimizados com a incorporação de copolímeros compatibilizantes em bloco ou enxertados ou, ainda, pela geração destas espécies *in situ* durante a mistura que tentem ficar preferencialmente na interface, suprimindo o efeito de coalescência das partículas [08].

O poli(tereftalato de butileno), PBT, tem sido usado principalmente em aplicações nas áreas automotivas e eletroeletrônicas, possuindo boas propriedades, tais como: alta rigidez e dureza, alta resistência mecânica, excelente aparência superficial, boa resistência à fadiga dinâmica, boas propriedades de isolamento elétrico e alta resistência química [09]. Entretanto, o PBT, apesar das boas características descritas acima, possui uma restrição ao seu uso em aplicações estruturais devido à alta sensibilidade a entalhes, onde se observa uma significativa queda da resistência mecânica sob impacto em ensaios de corpos de prova entalhados em comparação com corpos de prova sem entalhes [09].

Uma das alternativas para eliminar esta desvantagem do PBT, é a sua tenacificação, que geralmente é realizada na forma de blendas poliméricas. A incorporação de elastômeros ou plásticos tenacificados ao PBT pode eliminar sua sensibilidade ao entalhe. Vários sistemas complexos de blendas foram desenvolvidos ultimamente em tenacificação do PBT com ABS [10-18] ou AES [19-21], e, devido às instabilidades morfológicas dessas blendas, têm motivado vários estudos de compatibilização reativa.

Um compatibilizante bastante estudado é o terpolímero aleatório de

metacrilato de metila-metacrilato de glicidila-acrilato de etila (MMA-GMA-EA) [11-21]. Esse agente de compatibilização tem apresentado boa eficiência de compatibilização *in situ* para blendas PBT/ABS e PBT/AES. Entretanto, a complexidade morfológica de sistemas do tipo PBT/ABS/MMA-GMA-EA - incluindo fases de PBT, como matriz, copolímero estireno-acrilonitrila, SAN, livre e enxertado, e fase elastomérica rica em polibutadieno, integrante do terpolímero ABS, como fases dispersas - dificulta em muito o estudo mais aprofundado de tais compatibilizantes. Assim sendo, torna-se necessário realizar estudos em sistemas ou blendas poliméricas menos complexas, para uma melhor compreensão dos mecanismos microrreológicos. A blenda polimérica PBT/SAN é um dos sistemas mais adequados para este estudo, pois as moléculas do copolímero MMA-GMA-EA reagem *in situ* com o PBT, através dos seus grupos funcionais ricos em grupos epóxi do GMA, durante a preparação da blenda, enquanto o bloco do MMA é termodinamicamente miscível com a fase SAN [12-14]. Este mecanismo é o mais esperado no processo de compatibilização para este tipo de blenda, pois as moléculas de PBT enxertadas com MMA-GMA-EA preferencialmente se localizam na região interfacial PBT/SAN, proporcionando o processo de compatibilização *in situ* desejada.

Os trabalhos em blendas poliméricas imiscíveis apresentadas na literatura [22-28] mostram grande influência do tamanho das partículas dispersas em função da tensão interfacial, porém valores de tensão interfacial para a blenda PBT/SAN não são apresentados através de medidas experimentais e nem tampouco calculadas através de métodos teóricos, como realizado neste trabalho. Além disso, efeitos da massa molar do PBT são avaliados em relação à morfologia das blendas, bem como na eficiência de compatibilização.

Enfim, o objetivo principal desse trabalho foi estudar os comportamentos microrreológicos da blenda binária PBT/SAN e dessa blenda com a utilização de um agente de compatibilização interfacial, incluindo a análise de diversas variáveis que interferem nestes comportamentos.

2 FUNDAMENTOS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Termodinâmica em misturas poliméricas

A energia livre de mistura, de uma forma resumida, é função da temperatura, da pressão e da composição em misturas poliméricas. Por outro lado, o comportamento de equilíbrio termodinâmico de fases de misturas de polímeros [02, 06, 29, 30] é governado pela variação de energia livre de misturas, ΔG_m , que deve ser essencialmente negativa para que o critério de miscibilidade seja obedecido. Isto é, o critério para existir miscibilidade deve ser expresso como:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (2.1)$$

Entretanto, o fato da variação de energia livre de mistura ser negativa não é uma condição suficiente, desde que a necessidade de existir a estabilidade de fases, que é garantida pela derivada segunda da variação de energia livre de misturas seja maior que zero. Assim sendo, o critério adicional para existir estabilidade da miscibilidade de fases é dado por:

$$\left(\frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2.2)$$

onde ϕ_i é a fração de volume do componente i da blenda, T é a temperatura constante e P é a pressão constante na expressão.

A expressão específica termodinâmica que controla os aspectos de miscibilidade em sistemas poliméricos é baseada na seguinte equação para mudança de energia livre, que é dada por [01, 02]:

$$\Delta G_M = B_i \phi_A \phi_B + RT \left[\frac{\rho_A \phi_A \ln \phi_A}{M_A} + \frac{\rho_B \phi_B \ln \phi_B}{M_B} \right] \quad (2.3)$$

onde ΔG_M é a variação de energia livre de Gibbs para mistura em condições isotérmicas, B_i é a energia de interação dos segmentos dos dois polímeros na mistura, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta. Os

parâmetros ρ_i , ϕ_i e M_i são, respectivamente, a densidade, a fração volumétrica e a massa molar do componente i da mistura. Esta equação combina expressões de entalpia de mistura, desenvolvida por Hildebrand, Scatchard e van Laar (primeiro termo à direita da igualdade), e de entropia combinatorial de mistura, desenvolvida por Flory e Huggins (termo entre colchetes).

O parâmetro onde B é expresso em função do parâmetro $\tilde{\chi}_{AB}$, o parâmetro de interação Flory-Huggins polímero-polímero é:

$$B/RT = \chi_A/\tilde{V}_A = \chi_B/\tilde{V}_B = \tilde{\chi}_{AB} \quad (2.4)$$

onde χ_A é a energia de interação do componente A, χ_B é a energia de interação, do componente B, \tilde{V}_A é o volume molar do componente A e \tilde{V}_B é o volume molar do componente B.

Uma expressão para a condição de separação de fases espinodais pode ser derivada da equação 2.3, se assumido que B não é função da composição:

$$\frac{d^2 \Delta G_M}{d\phi_1^2} = RT \left[\frac{\rho_A}{\phi_A M_A} + \frac{\rho_B}{\phi_B M_B} \right] - 2B = 0 \quad (2.5)$$

A equação 2.5 sugere que a entropia combinatorial sempre favorece a miscibilidade, porém sua contribuição diminui com o aumento das massas molares dos polímeros, e é desprezível para massas molares dos polímeros utilizados comercialmente. Portanto, a miscibilidade em blendas de homopolímeros depende quase que exclusivamente da energia de mistura descrita pelo parâmetro B . Interações exotérmicas ($B < 0$) levam a miscibilidade, enquanto que interações endotérmicas levam a imiscibilidade [01, 02].

Um resultado importante da equação 2.3 pode ser avaliado em condições críticas de temperatura e de composição da blenda, onde a derivada terceira de ΔG_M com relação à composição é igual a zero. Nessas condições, o balanço nas condições de contorno de fases entre as contribuições entrópicas e entálpicas de mistura, expressa em termos de $B_{\text{crítico}}$, é descrito pela seguinte equação [01, 02]:

$$B_{crítico} = \frac{RT}{2} \left(\sqrt{\frac{\rho_A}{(\overline{M}_W)_A}} + \sqrt{\frac{\rho_B}{(\overline{M}_W)_B}} \right)^2 \quad (2.6)$$

Para que ocorra miscibilidade, o parâmetro B deve ser menor que $B_{crítico}$. O cálculo do $B_{crítico}$ é apresentado na equação 2.6. A análise de miscibilidade foi aplicada para a blenda PBT/SAN neste trabalho, como pode ser visto no Apêndice E.

A energia de interação entre dois polímeros (B) pode ser determinada a partir do parâmetro de solubilidade (δ), os quais são tabelados na literatura.

Por exemplo, para um sistema constituído por dois homopolímeros com segmentos de cadeias (1) e (2) diferentes tem-se:

$$B = B_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.7)$$

Para um sistema constituído por um homopolímero com segmentos de cadeias tipo (1) e um copolímero aleatório, com segmentos de cadeias tipos (2) e (3) ter-se-á:

$$B = B_{13}\phi_1 + B_{23}\phi_2 - B_{12}\phi_1\phi_2 = \phi_2^2 B_{12} + \phi_2(B_{23} - B_{12} - B_{13}) + B_{13} \quad (2.8)$$

A teoria apresentada até este ponto prediz somente o tipo de contornos de fases chamado temperatura crítica superior de solubilização, UCST. Entretanto, não é capaz de prever temperatura crítica inferior de solubilização, LCST, comportamento observado pela maioria das blendas poliméricas [01, 02].

Portanto, o comportamento de fases de uma blenda polimérica pode ser previsto ou analisado inserindo-se o modelo de interação binária no tratamento termodinâmico de Flory-Huggins ou em uma equação de estado apropriada.

A Figura 2.1 mostra diagramas de equilíbrio de fases característicos de blendas poliméricas e a dependência da energia livre de mistura com a composição a três temperaturas diferentes.

Na Figura 2.1a, na temperatura T_1 , a equação 2.5 é satisfeita e $B < 0$. Neste caso, misturas apresentando uma única fase ocorrem para todas as composições nesta temperatura. Na temperatura T_2 , a equação 2.5 não é satisfeita para todas as composições, e as misturas entre os pontos B e B'

separam-se em duas fases com o resultado que a energia livre de mistura é reduzida até a linha tracejada, menor que a da fase homogênea (linha sólida). A curva para uma temperatura intermediária T_c é desenhada de maneira a satisfazer as condições de um ponto crítico em C.

Na Figura 2.1b, $T_1 > T_2$, e T_c é a temperatura crítica superior de solução, UCST. Na Figura 2.1c, $T_2 > T_1$, e T_c é a temperatura crítica inferior de solução, LCST. Os planos T versus ϕ definem o diagrama de fases líquido-líquido para uma mistura de dois componentes. O limite entre as duas regiões de fases, isto é, a curva de todos os pontos B e B', em diferentes temperaturas, é chamada curva binodal. Os pontos de inflexão S e S' na curva de energia livre para T_2 definem a curva espínodal, como mostra as linhas tracejadas nos planos T x ϕ . A curva binodal define o comportamento de equilíbrio de fases, enquanto que a espínodal é importante em termos de cinética e de mecanismos do processo de separação de fases. A região entre as curvas binodal e espínodal define misturas metaestáveis [01, 02].

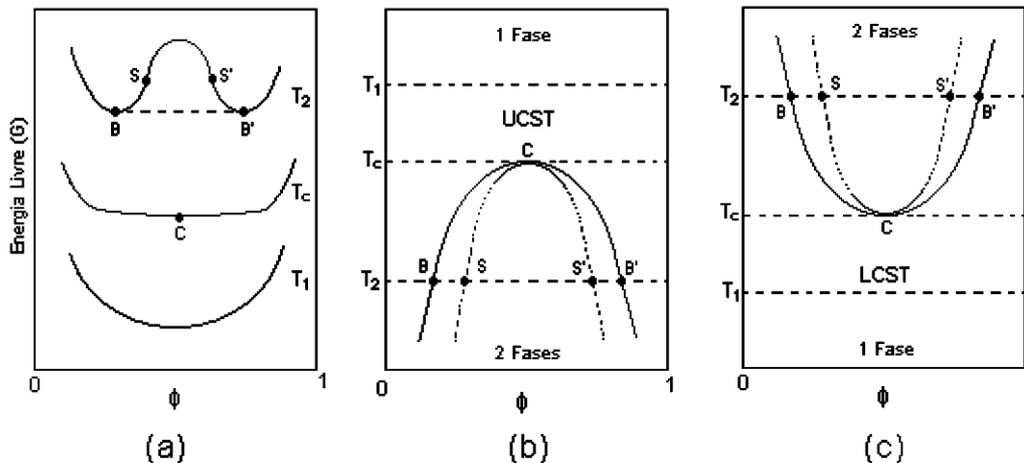


Figura 2.1 - Diagrama de equilíbrio de fases para blendas poliméricas: (a) dependência da energia livre de mistura com a composição (escala arbitrária) para temperaturas acima e abaixo do valor crítico; (b) temperatura crítica superior de solução (UCST); (c) temperatura crítica inferior de solução (LCST) [02]

A Figura 2.2 mostra uma escala de energia de interação polímero-

polímero, B , a qual determina a estrutura e, portanto, o estado final de mistura da blenda polimérica. Quando a energia de interação polímero-polímero (B) é menor que o valor crítico, B_{crit} , que é determinado pelas massas molares dos polímeros, a blenda será termodinamicamente miscível. Nesta condição, detalhes da energia de interação, ou seja, os valores absolutos de B e sua dependência frente à temperatura e composição determinam o tipo de diagrama de fases. Quando a energia de interação excede um pouco B_{crit} (B positivo), ocorrerá separação de fases na blenda. Se o valor de B não é muito maior que B crítico, a tensão interfacial é pequena e, então, é possível atingir uma dispersão refinada das fases. Neste caso, a interface da blenda será espessa e significativa. Geralmente, estas blendas apresentam propriedades adequadas e são ditas compatíveis. Um exemplo de blenda com este tipo de comportamento é o do policarbonato, PC, com o terpolímero ABS. Quando a energia de interação torna-se maior, a tensão interfacial aumenta e o tamanho dos domínios torna-se maior e, portanto, a espessura interfacial é menor e a interface apresenta uma adesão interfacial baixa. Blendas com essas características são ditas incompatíveis, e a compatibilização é realizada por motivos comerciais. Exemplos são as blendas Nylon 6 com materiais ABS [01].

Como pode ser verificado no Apêndice E, o cálculo dos valores do parâmetro B e $B_{critico}$ para a blenda PBT/SAN são 1,05 e 0,43, respectivamente. Desta forma, como o valor do B é maior que o $B_{critico}$, a blenda PBT/SAN é imiscível.

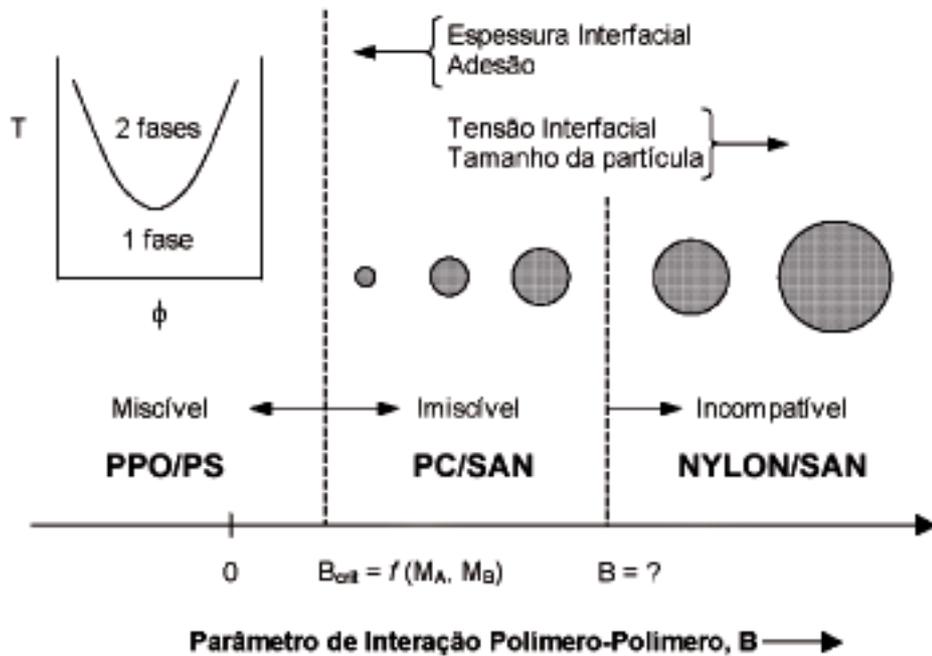


Figura 2.2 - Ilustração do papel da energia de interação polímero-polímero (B) sobre a estrutura e propriedades de blends poliméricas [01]

2.2 Conceitos fundamentais do estudo de reologia de polímeros

A reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria por meio da análise das respostas de um material a uma solicitação aplicada [31, 32].

A descrição fenomenológica das propriedades reológicas de um polímero tem por base a definição de três tipos ideais de materiais: materiais viscosos, que durante a deformação dissipam todo o trabalho externo aplicado; materiais elásticos, que armazenam todo o trabalho externo aplicado; e os materiais viscoelásticos, que dissipam parte do trabalho externo aplicado [31].

Em reologia, a diferença entre um material sólido e um líquido é estabelecida pela relação entre o tempo natural ou característico de relaxação do material (τ) e o intervalo de tempo (t) no qual foi aplicada a deformação ou

tensão (tempo de duração do ensaio reológico). Essa relação é conhecida como número de Deborah (De) e é definida como:

$$De = \frac{\tau}{t} \quad (2.9)$$

O tempo de relaxação característico do material (τ) está associado ao tempo necessário para que ele realize os movimentos moleculares mais lentos em sua tentativa de voltar à conformação aleatória de equilíbrio. O número de Deborah (De) representa uma relação entre as forças elásticas e as forças viscosas que atuam no material [31].

Se $t < \tau$, o material não terá tempo suficiente para atingir o regime permanente, e os processos de relaxação irão dominar durante o ensaio. Os sólidos elásticos possuem τ tendendo para o infinito, e os líquidos viscosos possuem τ tendendo para zero. Assim, para sólidos elásticos, De tendendo para o infinito, e para fluidos viscosos, De tendendo para zero. Os polímeros fundidos, que são materiais viscoelásticos, apresentam valores de τ variando entre 1 e 1000s, dependendo da sua massa molar [31].

As propriedades reológicas de um material representam sua resposta macroscópica. Evidentemente, o comportamento macroscópico da tensão ou deformação de um material está intimamente relacionado às suas características microscópicas. Entretanto, os conceitos de tensão, deformação e as equações de conservação de massa, quantidade de movimento e de energia somente serão válidos quando se assume que o material é um contínuo. Isto é, existe uma região do espaço em que as propriedades como temperatura, pressão, densidade e velocidade variam de forma contínua. Assim, os princípios básicos de continuidade, homogeneidade e isotropia são incorporados nas relações reológicas básicas [31, 33, 34].

As equações reológicas de estado ou equações constitutivas do material são as relações entre os tensores tensão e taxas de deformação. Alguns exemplos de equações constitutivas de polímeros comumente usados:

- (i) Fluidos Newtonianos – equação constitutiva mais simples para líquidos puramente viscosos, apresenta o tensor tensão proporcional à taxa de cisalhamento;

- (ii) Fluidos não-Newtonianos – as características viscosas são predominantes e os efeitos de elasticidade podem ser desprezados. Experimentalmente, a maioria dos polímeros fundidos apresenta o comportamento Newtoniano a taxas de cisalhamento muito baixas. Exemplos de equações constitutivas não-Newtonianos: Lei das potências, modelo de Ellis, modelo de Carreau-Yasuda, modelo de Bingham e modelo de Cross;
- (iii) Fluidos viscoelásticos em modelos lineares – as características de elasticidade não são desprezadas. Alguns desses modelos: modelo de Maxwell e modelo de Jeffreys.
- (iv) Fluidos viscoelásticos em modelos não-lineares – são de grande complexidade, sendo geralmente modelos empíricos formulados a partir do princípio de que a relação entre os tensores tensão e a taxa de deformação é independente da orientação do elemento de volume em um dado instante. Exemplos de modelo: modelo de Criminale-Ericksen-Filbey e modelo de Giesekus.

O objetivo principal dessas equações constitutivas é desenvolver modelos matemáticos para realizar as análises e simulações do comportamento de fluxo dos materiais, utilizando-se de alguns parâmetros de condições de contorno de fluxo dos materiais [35, 36].

Existem três tipos de fluxos que são usados nas medidas reológicas: regime permanente de cisalhamento, regime oscilatório e regime elongacional. Os três tipos podem ser classificados de acordo com a deformação, vorticidade, uniformidade de tensão e da deformação com o volume [34].

As características de fluxo indicam que as medidas reológicas no regime permanente de cisalhamento afetam mais fortemente a morfologia, enquanto o fluxo oscilatório influencia menos. O fluxo elongacional é caracterizado pela deformação uniforme e pela inexistência de vorticidade, por isso o fluxo elongacional é mais efetivo nas mudanças de orientação e morfologia dos sistemas [34].

2.3 Estudo dos comportamentos microrreológicos de polímeros

A microrreologia é uma área da reologia que correlaciona os aspectos reológicos de fluxo de um sistema polimérico com a morfologia das fases deste sistema. E tem como objetivo prever as propriedades reológicas macroscópicas, especialmente, a viscosidade e a elasticidade do fundido para um sistema disperso, com uma descrição detalhada de mudanças em elementos de volume durante o fluxo [06, 37, 38].

A microrreologia é importante para blendas poliméricas por ser uma ferramenta valiosa para o entendimento do comportamento de fluxo e processabilidade, permitindo correlacionar as características reológicas da mistura com a morfologia final. O comportamento sob fluxo de blendas poliméricas imiscíveis é bastante complexo, pois cada componente possui características reológicas próprias, o que gera dificuldades no processamento das blendas [06, 37-39].

2.3.1 Reologia de emulsão

O sistema de líquidos dispersos em líquidos pode ser dividido em três categorias: quando ambos os líquidos são Newtonianos, ambos são viscoelásticos e em sistema em que uma fase é um líquido Newtoniano e um viscoelástico. A primeira dessas categorias cobre os sistemas de emulsões; a segunda, as blendas polimérica; e a terceira é uma classe indefinida que usualmente é usado como modelo para beneficiar e discernir os efeitos de elasticidade no fluxo e morfologia [34].

2.3.2 Deformabilidade da gota Newtoniana

Quando uma gota inicialmente esférica é suspensa em outro líquido e é

colocada sob uma tensão elongacional ou cisalhante, a gota deforma e, então, se quebra em gotas menores. Taylor, entre 1932 e 1934, estendendo as pesquisas de Einstein, foi o primeiro pesquisador a investigar teórica e experimentalmente a deformação e quebra da gota de líquidos em meios líquidos. Da deformação e quebra de uma gota, inicialmente esférica de um líquido Newtoniano dispersa em um outro líquido também Newtoniano, derivaram as expressões para fluxos cisalhantes e hiperbólicos, apresentadas esquematicamente na Figura 2.3 [34, 39-41].

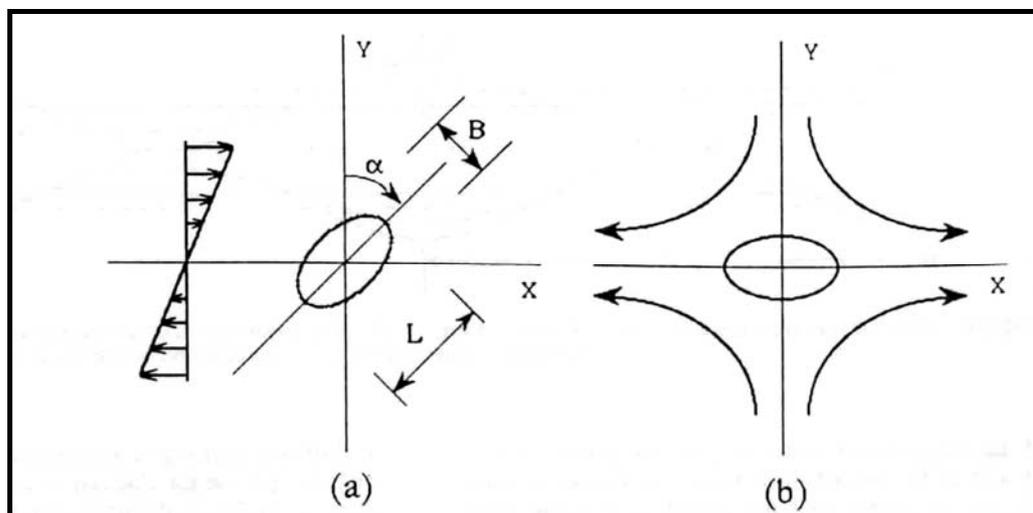


Figura 2.3 - Deformação de uma gota segundo a teoria de Taylor [34, 39]

(a) Fluxo cisalhante uniforme; (b) Plano de fluxo hiperbólico.

As expressões deduzidas por Taylor mostraram que o comportamento das gotas é influenciado pela razão de viscosidades (p) entre a gota dispersa e

a matriz, expresso por $\left(p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \right)$, e pelo número de capilaridade ou número de

Weber (κ), expresso por $\left(\kappa \equiv \frac{\sigma_{ij} d}{V_{12}} \right)$ e pelo tempo reduzido (t^*), expresso por

$\left(t^* = \frac{\gamma}{\kappa} \right)$, onde η_d é a viscosidade da gota dispersa, η_m é a viscosidade da fase

matriz, σ_{ij} é a tensão ($ij=12$ para tensão de cisalhamento e $ij=11$ para a tensão

elongacional), d é o diâmetro da gota, ν_{12} é o coeficiente de tensão interfacial entre as duas fases, e γ é a deformação gerada [34, 39, 40].

Durante o fluxo elongacional uniaxial ou cisalhante, a gota inicialmente esférica deforma em um elipsóide, com o eixo longo (L) e dois eixos curtos ortogonais (B), conforme Figura 2.3. O parâmetro da deformabilidade da gota (D) a baixas taxas de cisalhamento é dado por [34]:

$$D \equiv \frac{(L-B)}{(L+B)} = \frac{\left\{ \left[1 + \gamma^2/2 + (\gamma/2)(4 + \gamma^2)^{1/2} \right]^{3/4} - 1 \right\}}{\left\{ \left[1 + \gamma^2/2 + (\gamma/2)(4 + \gamma^2)^{1/2} \right]^{3/4} + 1 \right\}}$$

$$D \equiv [\exp\{3\varepsilon/2\} - 1] / [\exp\{3\varepsilon/2\} + 1] \quad (2.10)$$

onde γ é a deformação de cisalhamento e ε é a deformação elongacional uniaxial.

De acordo com Taylor, a deformabilidade no equilíbrio da gota é uma função complexa que apresenta dois limites com soluções simples. Por um lado, a baixa tensão, quando os efeitos de tensão interfacial dominam os efeitos viscosos (baixo valor de razão de viscosidade), a deformabilidade (D) e o ângulo de orientação (α) (Figura 2.3) da gota podem ser expressos como [34]:

$$D = (\kappa/2) \left[(19p + 16) / (16p + 16) \right] \quad \text{e} \quad \alpha = \pi/4 \quad (2.11)$$

Quando a razão de viscosidade se encontra entre $0 \leq p \leq \infty$, temos $1,00 \leq [(19p + 16) / (16p + 16)] \leq 1,18$, que implica que a deformabilidade da gota é $D \equiv 0,55 \kappa$. Assim, uma pequena deformação da gota Newtoniana em uma matriz Newtoniana varia linearmente com o número de capilaridade [34].

Em outras palavras, quando a tensão interfacial é desprezivelmente pequena em comparação com a viscosidade (alto valor de p):

$$D = 5 \kappa / 8 \quad \text{e} \quad \alpha = \pi/2 \quad (2.12)$$

Taylor [41] predisse que a cominuição da gota ocorrerá quando deformabilidade da gota $D \geq D_{\text{crítico}} = 0,5$.

Cox, *apud* Utracki [39], em 1969, estendendo a teoria de Taylor para sistemas com uma faixa grande de razões de viscosidade, chegou às seguintes expressões [34]:

$$D = (\kappa/2) \left[(19p+16)/16p+16 \right] / \left[(19p\kappa/40)^2 + 1 \right]^{1/2} \quad e$$

$$\alpha = (\pi/4) + (1/2) \arctan \{ 19p\kappa/20 \} \quad (2.13)$$

A relação da equação 2.13 é válida para sistemas Newtonianos que sofrem pequenas deformações lineares, que são menores do que a deformação que conduziria à cominuição. Além do mais, dados experimentais indicam que o tempo para que seja alcançada a deformação em equilíbrio é longo. Assim, é conveniente usar a escala de tempo reduzido para alcançar a deformação em equilíbrio (t_d^*), no qual é necessário um t_d^* de aproximadamente 25.

A teoria de Taylor também estabelece que é possível prever a retração de uma gota deformada fina para uma forma esférica em equilíbrio [34]:

$$D(t) = D_0 \exp \left\{ - \left[80(p+1)/(2p+3)(19p+16) \right] \left(t \nu_{12} / \eta_2 d \right) \right\} = D_0 \exp \left\{ - t / \tau_{ret} \right\}$$

$$\tau = \eta_{eq} d / \nu_{12}; \quad \eta_{eq} = \eta_2 \left[(2p+3)(19p+16) / 80(p+1) \right] \quad (2.14)$$

onde t é o tempo de retração, τ é o tempo de relaxação, η_{eq} é a viscosidade equivalente.

Assim, conhecendo-se o tempo de evolução de D e a viscosidade do material, pode-se calcular o coeficiente de tensão interfacial. Em princípio, a equação 2.14 é válida para sistemas Newtonianos, mas o método pode ser usado para caracterizar materiais viscoelásticos estabelecendo as seguintes condições: (i) a taxa de retração é suficientemente baixa para assegurar que o material tenha um comportamento Newtoniano, e (ii) a relaxação elástica dos materiais antes da deformação é mais rápida do que a retração da gota elipsoidal, isto é, é possível uma separação clara dos dois mecanismos.

É conveniente expressar o número de capilaridade em uma forma reduzida $\kappa^* \equiv \kappa / \kappa_{crit}$, onde o número de capilaridade crítico (κ_{crit}) é definido como o número de capilaridade mínimo suficiente para causar a cominuição da gota deformada. Muitos estudos experimentais têm sido conduzidos para estabelecer uma dependência de número de capilaridade crítico (κ_{crit}) com a razão de viscosidade (p). Em um cisalhamento simples e um fluxo elongacional uniaxial, De Bruijin, *apud* Utracki [39], em 1989, encontrou que a gota cominui

mais facilmente quando $0,1 < p < 1$, mas não cominui para $p > 4$ [34, 22]:

$$\log(\kappa_{crit} / 2) = c_1 + c_2 \log p + c_3 (\log p)^2 + c_4 / (\log p + c_5) \quad (2.15)$$

Os parâmetros c_i da equação 2.15 foram obtidos experimentalmente no desenvolvimento da equação realizado nos trabalhos de tese de doutorado de De Bruijn, os quais são listados na Tabela 2.1 a seguir :

Tabela 2.1 – Parâmetros do número da capilaridade crítica para gota rompida sob fluxo de cisalhamento e extensional em sistemas Newtonianos

Fluxo	1000c ₁	1000c ₂	1000c ₃	1000c ₄	1000c ₅
Cisalhamento	-506,0	-99,40	124,0	-115,0	-611,0
Elongacional	-648,5	-24,42	22,21	-0,56	-6,45

Em fluxo cisalhante, quando $p = 1$, a equação 2.15 prediz que $\kappa_{crit} = 1$, enquanto que, quando $p > 1$, o κ_{crit} aumenta com a razão de viscosidade e torna-se infinito para $p > 3,8$. Isso significa que a cominuição da fase dispersa em fluxo cisalhante puro torna impossível para $p > 3,8$. E essa limitação não existe em fluxo elongacional.

A deformação em gotas dispersas em blendas poliméricas imiscíveis com a razão de viscosidade na faixa de 0,005 a 13, durante um fluxo extensional foi estudado por Delaby e colaboradores, *apud* Utracki e Kamal [34]. Em trabalhos posteriores, foi derivada a dependência da deformação da gota com o tempo durante um fluxo a taxa de deformação constante. O modelo é restrito a pequenas deformações de gotas.

2.3.3 Instabilidade da fibrila Newtoniana

Tomotika, *apud* Elmendorp [37] e Utracki [39], investigou teoricamente um outro mecanismo para dispersar um líquido em outro, através da teoria de crescimento de instabilidade capilar de Rayleigh em uma fibrila Newtoniana em um segundo fluido Newtoniano dado pela equação:

$$R(z) = \bar{R} + A \sin\left(\frac{2\pi z}{\Lambda}\right) \quad (2.16)$$

onde \bar{R} é o raio médio da fibrila, A é a amplitude de distorção, z é o eixo de coordenada cartesiana e Λ é o comprimento de onda de instabilidade senoidal.

Se as fibrilas se tornam instáveis em distorções subseqüentes, quando o comprimento de onda da instabilidade senoidal (Λ) for maior que o perímetro da seção transversal da fibrila ($2\pi R_0$), como apresentado na Figura 2.4, a tensão interfacial diminui com o aumento da amplitude da distorção e, assim, a coesão das moléculas não pode ser mantida, ocorrendo o rompimento da fibrila e formando-se uma linha de partículas pequenas [06,39].

A teoria de Tomotika mostra também que, quando $\Lambda > 2\pi R_0$, a amplitude de distorção deve crescer exponencialmente com o tempo. Assim, o rompimento das fibrilas ocorrerá se o tempo de mistura for maior que o tempo de ruptura e também se romperá, caso a amplitude da distorção for maior que o raio médio da fibrila. Entretanto, a teoria de Tomotika não prevê o comportamento de dispersões de líquidos viscoelásticos [06,39].

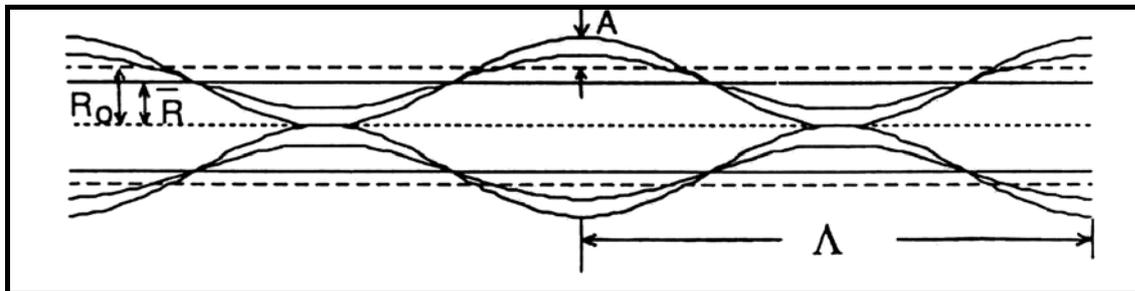


Figura 2.4 - Instabilidade senoidal da fibrila (“threads”) [39]

com definições de R_0 , \bar{R} , Λ e A , onde $\bar{R} = \left[\frac{(R_0^2 - A^2)}{2} \right]^{1/2}$ é o

raio médio da fibrila, R_0 é o raio inicial, A é amplitude de distorção, Λ é o comprimento de onda da instabilidade senoidal.

Esses conceitos de deformabilidade da fibrila Newtoniana em meios Newtonianos estudada por Tomotika foram à base inicial para a aplicação em

sistemas viscoelásticos nas análises da tensão interfacial da blenda PBT/SAN, PBT/PS e PBT/PMMA, desenvolvidas neste trabalho com a utilização do modelo da retração da gota.

2.3.4 Fibrilação da gota e cominuição em função do número de capilaridade reduzido e da razão de viscosidade

Do ponto de vista da deformação e cominuição, existem quatro regiões de número de capilaridade reduzida em cisalhamento e alongação [34]:

- (i) Para $0,1 > \kappa^*$, as gotas não deformam;
- (ii) Para $0,1 < \kappa^* < 1$, as gotas deformam, mas não rompem;
- (iii) Para $1 < \kappa^* < 2$, as gotas deformam e separam em duas outras gotas primárias;
- (iv) Para $\kappa^* > 2$, as gotas deformam em filamentos estáveis.

Existem dois mecanismos de dispersão de um líquido em outro. Quando temos $1 < \kappa^* < 2$, as gotas são formadas diretamente de uma outra gota maior; e quando $\kappa^* > 2$, as gotas deformam e formam filamentos que, através do princípio da instabilidade capilar, ocorrem a cominuição e formação de gotas dispersas [34].

O grau de instabilidade pode ser descrito pela taxa de crescimento do parâmetro de uma distorção [34]:

$$q = \nu_{12} \Omega(\Lambda, p) / 2 \eta_0 R_0 \quad (2.17)$$

onde ν_{12} é a tensão interfacial entre duas fases, $\Omega(\Lambda, \lambda)$ é uma função tabulada por Tomotika e R_0 é o raio inicial da fibra. A instabilidade hidrodinâmica é caracterizada por um máximo de comprimento de onda Λ_m que conduz a cominuição da fibrila. Para $0,01 \leq p \leq 10$:

$$\Omega(\Lambda_m, p) = \exp \left\{ \sum_{i=0}^4 b_i (\log p)^i \right\} \quad (2.18)$$

onde $b_0 = -2,588$; $b_1 = -1,154$; $b_2 = 0,03987$; $b_3 = 0,0889$ e $b_4 = 0,01154$. A amplitude de distorção (A) cresce exponencialmente com o tempo:

$$A = A_0 \exp \{qt\} \quad (2.19)$$

onde A_0 é a distorção no tempo zero, assumindo-se que a distorção inicial é devida somente às flutuações térmicas que foi estimado por Kuhn em 1953:

$$A_0 = (21k_B T)(8\pi^{3/2}V_{12})^{-1/2} \quad (2.20)$$

onde k_B é a constante de Boltzman, e T a temperatura absoluta. A cominuição ocorre quando $A=R \cong 0,81R_0$, e o tempo necessário para que alcance este estágio pode ser expresso como [34]:

$$t_b^* \equiv t_b \dot{\gamma} / \kappa = 2[\ln(0,81 R_0 / A_0)] / \Omega(\Lambda_m, p) \quad (2.21)$$

Então, t_b^* é um parâmetro importante que descreve o processo de cominuição das fibrilas para abaixar a tensão necessária para que ocorra a fibrilação, isto é, $\kappa^* < 2$. Na prática, um dos obstáculos mais sérios para o uso quantitativo da teoria de Tomotika é a estimativa da distorção inicial A_0 [34].

Gracen, em 1982, e Elemans, em 1989, mediram o tempo correspondente para a cominuição completa, e os resultados experimentais podem ser expressos como [34]:

$$t_b^* \cong 84 p^{0,355} K^{*-0,559} \quad (2.22)$$

Quando os valores do número de capilaridade e tempo reduzido estão dentro da região da cominuição da gota, o mecanismo de cominuição depende da razão de viscosidade (p). Em fluxo cisalhante, Goldsmith e Mason, em 1967, identificaram quatro regiões possíveis de deformabilidade da gota em relação à razão de viscosidades [34]:

(i) Se $0,1 \gg p$, as gotas pequenas são geradas diretamente pela gota original;

(ii) Se $0,1 < p < 1$, a equação da teoria de Taylor é obedecida, as gotas quebram em outras gotas primárias;

(iii) Se $1 < p < 3,8$, a gota deforma e ocorre a formação das fibrilas, podendo se romper pelo mecanismo de instabilidade capilar em gotas menores;

(v) Se $p > 3,8$, as gotas podem deformar, mas não rompem.

Karam e Bellinger, *apud* Utracki [39], concluíram que a gota somente se

quebraria quando a razão de viscosidade estivesse entre $0,005 < p < 4$. Grace, *apud* Utracki [39], percebeu que a quebra da gota ocorre mais facilmente entre $0,1 < p < 1$ e que é possível quebrar gotas quando $p > 3,7$. Torza et al., *apud* Utracki [39] encontraram a quebra da gota entre $0,003 < p < 3$ (mais facilmente entre $0,3 < p < 0,6$) e a gota não quebra a $p > 3$. Podendo-se concluir que os sistemas que são mais facilmente dispersos em um campo cisalhante simples são aqueles entre $0,3 \leq p \leq 1,5$.

Elmendorp [42, 37] aplicou a mesma teoria utilizada por Tomotika em sistemas Newtonianos para blendas poliméricas de PE/PS e mostrou que a formação e subsequente quebra das fibrilas são importantes mecanismos de dispersão e governam fortemente a morfologia resultante de um processo de mistura de polímeros.

Entretanto, a maioria dos polímeros fundidos é constituída de líquidos viscoelásticos e, desta forma, a gota não é somente determinada pelas forças viscosas, mas também pela distribuição de pressão em torno da gota resultante da elasticidade. Assim, as características de deformação e quebra de gotas nestes sistemas viscoelásticos são bem diferentes dos sistemas Newtonianos [06, 37, 39].

A deformação por cisalhamento de gotas viscoelásticas em um meio Newtoniano tem sido assunto de muitos estudos. Gauthier et al. *apud* Utracki [39], encontraram valores de número de capilaridade muito mais altos do que aqueles determinados pelas gotas Newtonianas.

Prabodh e Stroeve, *apud* Utracki [39], observaram que, durante o cisalhamento, algumas gotas são largamente estendidas e a quebra somente ocorre quando o fluxo é cessado. Concluíram que, quando a $p < 0,5$, a elasticidade da gota tem um efeito estabilizante, enquanto que, quando a $p > 0,5$, o efeito oposto ocorre. Porém, as observações experimentais de De Bruijin, *apud* Utracki [39], contradizem essas conclusões. De Bruijin encontrou que o número de capilaridade crítico para gotas viscoelásticas é sempre maior do que os das gotas Newtonianas, para qualquer valor de p , e que a elasticidade estabiliza a gota.

Para gotas Newtonianas mantidas em fluido viscoelástico, Flumerfelt,

apud Utracki [39], relatou a existência de um tamanho de gota mínima para o qual a quebra não ocorre. O pesquisador notou que a elasticidade do meio tende a aumentar estes valores mínimos de quebra, e que ela estabiliza a gota.

O meio e a gota são líquidos viscoelásticos. Wu, *apud* Utracki [39], relatou que as gotas podem ser quebradas durante a extrusão mesmo quando $p > 4$. Entretanto, devido à natureza complexa da deformação durante o fluxo desse tipo, é difícil entender a origem do fenômeno.

Han e Funatsu, *apud* Utracki [39], estudaram a deformação e quebra de gotas em sistemas de líquidos viscoelásticos em fluxo cisalhantes alongacionais e não-uniforme. Eles verificaram que gotas viscoelásticas são mais estáveis que gotas Newtonianas, e que a taxa de cisalhamento crítico para quebra das gotas depende da razão de viscosidade. Em campo de fluxo alongacional em equilíbrio, as gotas viscoelásticas foram encontradas menos deformáveis do que as gotas Newtonianas.

Van Oene, *apud* Utracki [39], estudou o mecanismo de formação de duas fases em uma mistura de dois fluídos viscoelásticos e concluiu que a elasticidade dos líquidos representa um papel importante na deformabilidade de gotas. Van Oene sugeriu que uma tensão extra é gerada em torno da interface, devido às taxas de cisalhamento e propriedades reológicas diferentes de cada fase. Essa tensão extra seria dada em função da primeira diferença de tensões normais $(\sigma_{11} - \sigma_{22})$, a qual representa a parte elástica dos materiais viscoelásticos. As considerações termodinâmicas conduzem à seguinte relação para o coeficiente de tensão interfacial dinâmico:

$$\nu_{12} = \nu_{12}^0 + \frac{d}{12} [(\sigma_{11} - \sigma_{22})_d - (\sigma_{11} - \sigma_{22})_m] \quad (2.23)$$

onde ν_{12} é a tensão interfacial gota-matriz, ν_{12}^0 é a tensão interfacial na ausência de fluxo, d é o diâmetro da gota, $(\sigma_{11} - \sigma_{22})_d$ é a primeira diferença de tensões normais da fase dispersa, $(\sigma_{11} - \sigma_{22})_m$ é a primeira diferença de tensões normais da fase matriz.

A equação 2.23 indica que se a fase dispersa apresentar maior elasticidade que a fase contínua, ou $(\sigma_{11} - \sigma_{22})_d > (\sigma_{11} - \sigma_{22})_m$, e $\nu_{12} > \nu_{12}^0$, a

emulsão estará estabilizada, ou seja, gotas da fase dispersa serão formadas na matriz. Quanto maior a elasticidade da fase dispersa, menor a probabilidade de quebra e maiores serão as gotas formadas.

Em resumo dos trabalhos relatados acima, na maioria dos experimentos, a elasticidade tem estabilizado as gotas deformadas, assim tornando o processo de dispersão mais difícil. Entretanto, existem também experimentos com efeitos contrários. E, devido à complexidade dos problemas envolvidos, não existe uma teoria ainda capaz de prever com exatidão a deformação da gota em blendas poliméricas [34].

De uma maneira restrita, o comportamento microrreológico de um sistema de líquido bifásico pode dar uma orientação geral para o processo de deformação e quebra de gotas durante a mistura.

2.3.5 Coalescência

Elmendorp e Van Der Vegt [43], em 1986, realizaram um dos primeiros estudos teóricos e experimentais da influência de cisalhamento induzindo à coalescência de morfologia no processamento de blendas poliméricas. No estudo teórico, foi proposta a estimativa da fração de colisão entre os domínios de fase dispersa em fluxo de cisalhamento simples que resulta em coalescência. Experimentalmente, foi mostrado o alto grau de mobilidade da interface de polímeros fundidos realizando a coalescência das partículas de fase dispersa.

As gotas formadas pelo rompimento das fibrilas poderão se aglomerar novamente proporcionando a formação de gotas maiores; estas, por sua vez, poderão ser deformadas novamente formando gotas menores, em um estado de equilíbrio. A quebra das gotas para se formarem outras gotas de tamanhos menores é chamada de cominuição, enquanto que a colisão e a recombinação para formar gotas maiores são chamadas de coalescência [08].

O processo de coalescência aparece quando as partículas de fase dispersa se aproximam devido ao campo de cisalhamento ou devido a outras

forças. Neste processo, o filme da fase matriz entre as gotas é expelido continuamente até que o filme alcance uma espessura crítica (Figura 2.5), ocorrendo a ruptura da interface e, conseqüentemente, a fusão das partículas. Devido a esta etapa de escoamento, a coalescência é dependente da viscosidade da matriz (entre outros parâmetros); e a viscosidade afeta o tempo de escoamento [08, 44, 45].

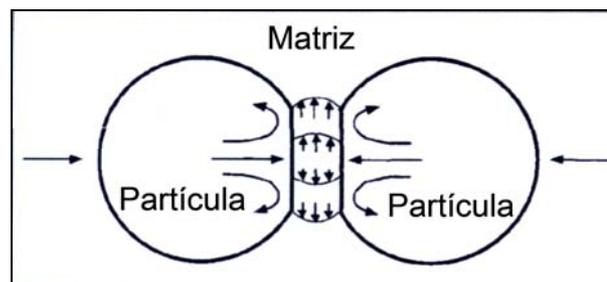


Figura 2.5 – Figura esquemática representando duas gotas em fase de colisão com a redução da espessura do filme entre as partículas [45]

Durante a mistura, a fase dispersa progressivamente quebra até que um diâmetro de gota mínima seja alcançado. Como o diâmetro diminui, a quebra da gota torna cada vez mais difícil. Para o sistema Newtoniano o tamanho da menor gota pode ser calculado através da teoria de Taylor. Entretanto muitos estudos experimentais mostram que o tamanho da partícula final é usualmente maior do que o previsto. Além disso, esse desvio aumenta com a concentração da fase dispersa, onde ϕ_d é a fração volumétrica da fase dispersa, e ϕ_0 é o menor valor da fração para o qual o desvio ocorre. Elmendorp e Van der Vegt, *apud* Utracki [39], encontraram que, somente para $\phi_d < \phi_0 \approx 0,005$, os tamanhos dos domínios observados aproximam da teoria de Taylor.

Várias teorias foram desenvolvidas para interpretar o efeito da coalescência. Tokita, *apud* Utracki [39], sugeriu que o diâmetro de equilíbrio da gota na mistura é originado da cominuição e coalescência contínua das partículas da fase dispersa. As taxas de quebra das partículas e da recombinação são dadas pelas equações abaixo:

$$K_{\text{cominuição}} = \frac{\eta_d \dot{\gamma}^2}{E_{DK} + 6 \frac{V_{12}}{d}} \quad (2.24)$$

$$K_{\text{coalescência}} = \frac{4}{\pi} P_r \phi_d \dot{\gamma} \quad (2.25)$$

onde η_d é a viscosidade da fase dispersa; $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento; E_{DK} é a energia para romper a partícula; V_{12} é a tensão interfacial; d é o diâmetro da partícula; P_r é a probabilidade de colisão; ϕ_d é a fração da fase dispersa.

Na condição de equilíbrio, quando as taxas de cominuição e de coalescência são igualadas, isto é, $K_{\text{cominuição}} = K_{\text{coalescência}}$, obtém-se o diâmetro de equilíbrio da partícula (d_{eq}) que é expressa pela equação abaixo:

$$d_{eq} = \frac{24P_r V_{12}}{\pi} \left(\frac{\phi_d}{\eta_d \dot{\gamma} - E_{DK} \frac{4}{\pi} P_r \phi_d} \right) \quad (2.26)$$

A relação dada pela equação 2.26 indica que o diâmetro de equilíbrio da gota deveria aumentar com a concentração e com o coeficiente da tensão interfacial, e diminuir com a tensão de cisalhamento [03, 39].

Utracki [39] estudou a coagulação por cisalhamento do látex de poli(cloreto de vinila) sob um fluxo de cisalhamento em equilíbrio com diversas variáveis. E a relação teórica entre o tempo de coagulação (t_c) e essas variáveis foi derivada. A suposição básica foi que o local de coagulação era a interface partícula-matriz e que a taxa de coagulação depende da frequência de colisão entre as partículas. Duas equações foram propostas:

$$t_c = \frac{KE^+ d^3}{\rho_d \left(1 + \frac{N^+}{N^0} \right) \phi_d^{8/3} \dot{\gamma}^2} \quad (2.27)$$

ou

$$t_c = \frac{2,940 E^+ (\phi_M - \phi_d)}{\eta_m \frac{V_x}{V} \phi_d^{8/3} \dot{\gamma}^2} \quad (2.28)$$

onde K é um parâmetro numérico; E^+ é a energia de coagulação mínima; N^0 e N^+ são números de gotas coagulantes, respectivamente, inicial e quando $t = t_c$; V_x / V é a fração de volume de emulsão sob cisalhamento uniforme; ϕ_M é a fração volumétrica de empacotamento máximo; ρ_d é a densidade da gota [39].

Experimentalmente, t_c foi considerado como o tempo para o início da coalescência de amostra cisalhada. Para sistemas polidispersos, ϕ_d deveria ser colocado como ϕ_d/ϕ_m . A validade desta relação foi comprovada por muitos pesquisadores e trabalhos publicados na literatura. Em particular, $t_c \propto \dot{\gamma}^{-2}$ e $dt_c/d\phi_d < 0$, isto é, a taxa de coagulação aumenta com ϕ_d . Para calcular t_c , a partir da equação 2.28, é necessário determinar o valor de E^+ , e isso pode ser feito fazendo experimentos de coalescência por cisalhamento controlado a $\dot{\gamma}$ e ϕ_d constantes [39].

A coalescência de gotas de polímeros é estudada em particular no final do regime de colisão. Este fenômeno envolve a deformação complexa da interface e é governada pela razão de viscosidade. Medidas precisas do tempo de colisão têm sido pesquisadas experimentalmente em trabalhos como o de Verdier [46].

A teoria de coagulação de Elmhendorp é freqüentemente citada na literatura. Ele considerou a coagulação como um processo dinâmico, assumindo que a coagulação é resultado de colisão de duas gotas esféricas, e o tempo de coalescência crítica para o sistema com a interface móvel é dado pela seguinte relação:

$$t_c = \frac{3\kappa}{4\dot{\gamma}^2} \ln\left(\frac{d}{4h_c}\right) \quad (2.29)$$

onde κ é o número de capilaridade; d é o diâmetro da gota esférica; h_c é a distância interpartícula crítica [39].

Para a interface polímero/polímero fundida com um alto grau de

mobilidade foi encontrado $h_c \approx 50$ nm [37]. A equação 2.29 foi derivada de pares de gotas isoladas e, portanto, não levando em conta os efeitos de concentração. A equação prediz que o tempo de coagulação deveria aumentar com a viscosidade da fase matriz e com o diâmetro da gota, e diminuir com um aumento do coeficiente de tensão interfacial. Elmendorp mostrou que, em sistemas finamente dispersos, a colisão interpartícula tem uma maior probabilidade de ocorrer resultando em coalescência. Experimentalmente, a probabilidade de coalescência diminui rapidamente com o aumento do número de capilaridade e com o diâmetro da gota [39].

Fortelny e colaboradores, *apud* Utracki [39], assumiram que o movimento Browniano é a principal força condutora para a coalescência em blendas poliméricas. Aplicando a teoria de Smoluchowski, os autores obtiveram a seguinte relação:

$$S_c = S_0 \left\{ 1 + \left(\frac{2}{3\pi} \right) \left[\frac{k_B T}{\eta_m \phi_d} \right]^{1/2} S_0^{3/2} t^{1/2} \right\}^{-2/3} \quad (2.30)$$

onde S_0 e S_c são áreas interfaciais de volume unitário da blenda tendo partículas esféricas monodispersas, antes e depois da coalescência respectivamente; k_B é a constante de Boltzmann.

Os dados experimentais da blenda PP/EPDM confirmaram a linearidade de $\left(\frac{S_c}{S_0} \right)^{-3/2}$ como função de $t^{1/2}$. Entretanto, a curva que deveria ser

constante variou com a concentração de EPDM. Além do mais, de acordo com a equação 2.30, a coalescência é independente da intensidade do campo de tensão e da magnitude da energia interfacial. Em adicional a isso, a eficiência de colisões de partícula devido ao movimento Browniano conduz a coalescência, ocorrência não esperada [39].

Fortelny e colaboradores, *apud* Utracki [39], utilizando do procedimento semelhante ao que foi utilizado por Tokita, obtiveram a seguinte relação para o diâmetro de equilíbrio da gota em um fluxo cisalhante simples:

$$d^* = d_c^* + \frac{\nu_{12} P_r \phi_d}{\eta_m f} \quad (2.31)$$

onde d_c^* é diâmetro de equilíbrio de Taylor; f é função do número de capilaridade.

A equação 2.31 prediz que, quando a concentração volumétrica da fase dispersa tende a zero, o diâmetro da gota é determinado pela condição de quebra de Taylor. Entretanto, como a concentração volumétrica da fase dispersa aumenta, d^* torna-se proporcional a $\frac{\nu_{12} P_r \phi_d}{\eta_m}$.

2.3.6 Importância dos mecanismos de cominuição e coalescência de blendas poliméricas

As propriedades físicas de blendas poliméricas imiscíveis são bastante dependentes da morfologia da blenda, isto é, do tamanho, forma e concentração da fase dispersa [06, 08]. É conhecido, por exemplo, que para encontrar uma blenda altamente tenaz pela mistura de uma quantidade baixa de material borrachoso com um material vítreo, o material borrachoso deve estar bem disperso na matriz vítrea, e as partículas dispersas devem ter um tamanho e distância interpartículas otimizadas [01].

A morfologia final de uma blenda imiscível depende do processo de competição entre o processo de cominuição e coalescência da gota. Pela modificação, este processo depende de vários fatores como razão de viscosidade, composição, modificação interfacial e condições de processamento. Portanto, o conhecimento do grau de influência de cada um desses parâmetros no processo de cominuição e coalescência pode permitir encontrar uma morfologia desejada pelo ajuste desses parâmetros.

Os ajustes dos parâmetros que governam a cominuição e a coalescência (η_m , p , $\dot{\gamma}$, entre outros parâmetros) constituem um modo eficiente

de controlar a morfologia da blenda através da incorporação de copolímeros interfaciais ou compatibilizantes, o qual pode conduzir a uma redução do tamanho da fase dispersa e aumentar a estabilidade morfológica pelo abaixamento da tensão interfacial e pela supressão da coalescência [08, 47]. Os compatibilizantes podem ser pré-sintetizados e adicionados na blenda ou podem ser gerados *in situ* na interface pela reação durante o processamento. Neste último caso, o copolímero precursor deve ser miscível com a fase dispersa e deve apresentar um grupo funcional que reage com um grupo funcional da cadeia da matriz.

Quando a meta é a obtenção de uma blenda com partículas finamente dispersas, o processo de coalescência é altamente indesejável. Um eficiente modo de supressão deste processo é através de compatibilização reativa [11]. Neste processo, as cadeias poliméricas da fase dispersa e da fase contínua são funcionalizadas com grupos que reagem durante o processamento no estado fundido, de modo que se forma na interface uma certa concentração de copolímero em bloco ou enxertado. Observa-se que o segmento desse copolímero referente ao polímero da fase dispersa terá um menor grau de liberdade em relação às outras cadeias da fase dispersa. A consequência é que, quando duas partículas de fase dispersa se aproximam de modo a iniciar o processo de coalescência, há uma compressão desses segmentos, como demonstra a Figura 2.6; esses segmentos estão confinados, essa compressão gera uma repulsão elástica entre as partículas de tal modo que o contato entre elas é evitado, impedindo, portanto, a coalescência [48]. Alguns estudos demonstram evidências que a formação reativa do copolímero na interface pode também promover a redução da tensão interfacial entre as fases [49, 50], de modo que é possível que a redução do tamanho da fase dispersa também pode ter contribuição desse efeito. Entretanto, essa contribuição, aparentemente, é pequena em comparação com o efeito promovido pela supressão da coalescência [23].

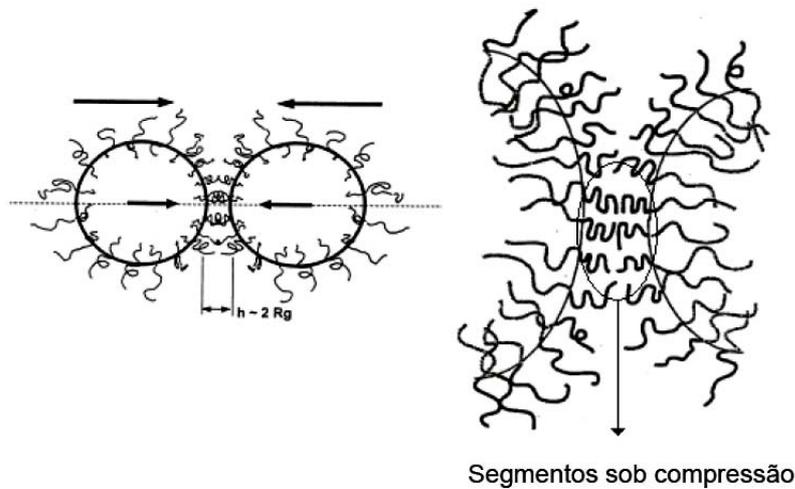


Figura 2.6. Ilustração esquemática do mecanismo através do qual os copolímeros interfaciais evitam o processo de coalescência [48]

Um importante parâmetro relacionado ao processo de supressão de coalescência é o número de cadeias de copolímeros por área de interface, chamado de densidade por área Σ . Quando a superfície da fase dispersa é totalmente recoberta por copolímeros, atingindo-se a saturação, tem-se o valor de Σ_0 [51]. Um mínimo valor de Σ é necessário para se promover a estabilização das partículas dispersas em, assim, prevenir a coalescência dessas partículas de modo a se obter uma morfologia fina e estável [52]. Este valor mínimo $\Sigma_{\text{mínimo}}$ é bem menor que Σ_0 e parece depender da interface considerada, sendo tanto menor quanto menor o parâmetro de interação χ ou, de modo análogo, quanto menor a tensão interfacial τ entre os dois polímeros da interface [07, 53].

A área interfacial (A_{interf}) continuará a decrescer até o momento em que uma mínima quantidade de copolímero enxertado (C_{copol}) seja formada na interface de modo a evitar a continuidade da coalescência. Por outro lado, se dA_{interf}/dt for menor que dC_{copol}/dt , uma quantidade suficiente de cadeias enxertadas serão formadas em um tempo pequeno relativo à formação da área interfacial, o que promoverá supressão da coalescência e formação de partículas dispersas menores.

A Figura 2.7 ilustra um processo onde a taxa de reação é alta, de tal modo que o tempo entre a geração da máxima área interfacial e o início da coalescência é maior do que o tempo necessário para que seja formado na interface o valor de $\Sigma_{\text{mínimo}}$, estabilizando, portanto, a área.

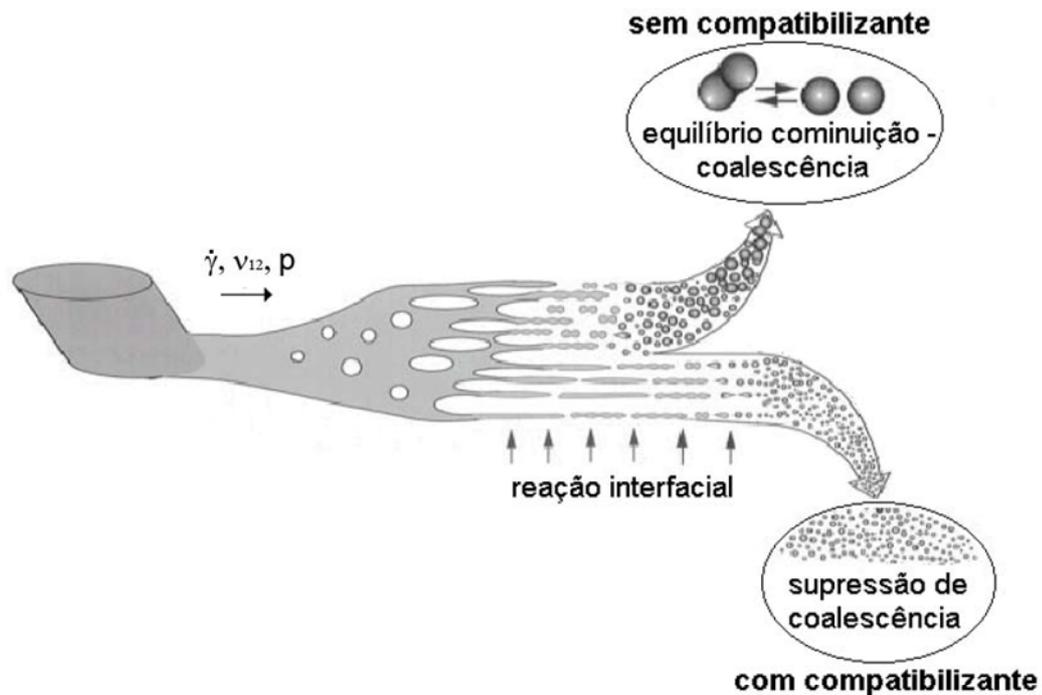


Figura 2.7 - Ilustração esquemática do desenvolvimento de morfologia de fase dispersa, comparando-se uma condição sem a formação de copolímero interfacial com outra em que a taxa de reação é alta em comparação com o tempo de coalescência [47]

Considerando-se os princípios de cinética de reações químicas, a formação de finas partículas de fase dispersa será favorecida quando as taxas de reações são altas, o que significa que se devem ter altas concentrações de grupos reativos e/ou um alto valor da constante de taxa de reação, que indica a reatividade intrínseca entre dois grupos químicos [19].

2.4 Predição do tamanho das gotas durante a etapa de mistura

Em 1957, Mohr e colaboradores, *apud* Utracki e Kamal [34], analisaram o grau de mistura em uma extrusora monorroscas, usando a técnica de corte na camada da massa na espessura, isto é, realizando o congelamento da massa fundida dentro da extrusora e analisando a massa do material ao longo da rosca de extrusão, como sugerido por Spencer and Wiley. A quantidade de deformação de cisalhamento medido em um elemento de fluido no canal de rosca da extrusora foi calculada em um número de passagem do fluxo. A diminuição do ângulo de hélice, o aumento da relação do fluxo de pressão em relação ao fluxo de arraste, e um aumento da altura do canal foram preditos para aumentar a mistura.

Em 1963, Schrenk e colaboradores, *apud* Utracki e Kamal [34], avaliaram o grau de mistura em um misturador anelado simples, o qual deve ajudar o entendimento da mistura em extrusora monorroscas. Para avaliar o grau de mistura dos dois componentes poliméricos, o conceito de corte na camada da massa na espessura foi utilizado, quando o eixo interior foi rodado e o cilindro exterior ficou estacionário. Próximo do eixo, a espessura foi substancialmente reduzida, mas finamente próximo ao cilindro externo.

Em 1974, Bigg e Middleman, *apud* Utracki e Kamal [34], estudaram o fluxo transversal em uma cavidade retangular, semelhante à de uma extrusora monorroscas. Eles usaram a técnica de Marker e Cell para calcular o grau de mistura, o qual foi descrito em função do perímetro pela largura da cavidade. Verificaram que a relação da viscosidade com o grau de mistura foi aumentada.

Em 1985, Chella e Ottino, *apud* Utracki e Kamal [34], analisaram teoricamente o grau de mistura em uma extrusora monorroscas aplicando a cinética de mistura. Eles avaliaram o grau de mistura como uma função da relação do comprimento da rosca em função da altura da cavidade, ângulo de hélice, relação do fluxo de pressão e fluxo de arraste e direção do plano de cisalhamento. O estiramento da fase minoritária aumenta com a distância axial. A mistura foi relativamente insensível para as condições iniciais de velocidade. Os resultados dos estudos na dependência da mistura nas dimensões da

extrusora e condições de operação concordaram qualitativamente com a análise de Mohr.

A morfologia inicialmente gerada durante a etapa de fusão e mistura em uma extrusora é importante no desenvolvimento da morfologia final do extrudado. Em 1992, Lindt e Ghosh [54] sugeriram que uma mudança morfológica abrupta ocorre simultaneamente durante a fusão e formação da massa na zona de fusão em uma extrusora monorroscas. Com uma fração de segundos, a escala de mistura eleva-se a várias ordens de magnitude. Alta tensão aplicada sob o filme fino fundido na zona de fusão causa a redução da camada na espessura da fase minoritária. As camadas lamelares podem ser desenvolvidas quando os grânulos fundidos do componente minoritário na interface estão entre o filme fundido e o leito de sólidos. Na Figura 2.8, pode-se observar um modelo esquemático nos quais as camadas lamelares tornam-se fibrilas, são conduzidas através dos mecanismos de quebra à formação de gotas dispersas.

Devido à complexidade gerada pelo desenvolvimento de fluxo dentro do barril de uma extrusora, surgiu a necessidade de estudos paralelos, utilizando-se equipamentos com uma configuração mais simplificada, através dos quais poder-se-ia analisar e tentar entender os mecanismos microrreológicos que ocorrem em sistemas poliméricos.

Nos próximos itens, realizar-se-á um estudo na literatura utilizando-se esses equipamentos de medidas reológicas, através dos quais podem-se coletar amostras em tempos mais próximos dos tempos reais por meio da coleta e congelamento morfológico e, com isso, quantificar a morfologia correlacionando com outras propriedades desses materiais.

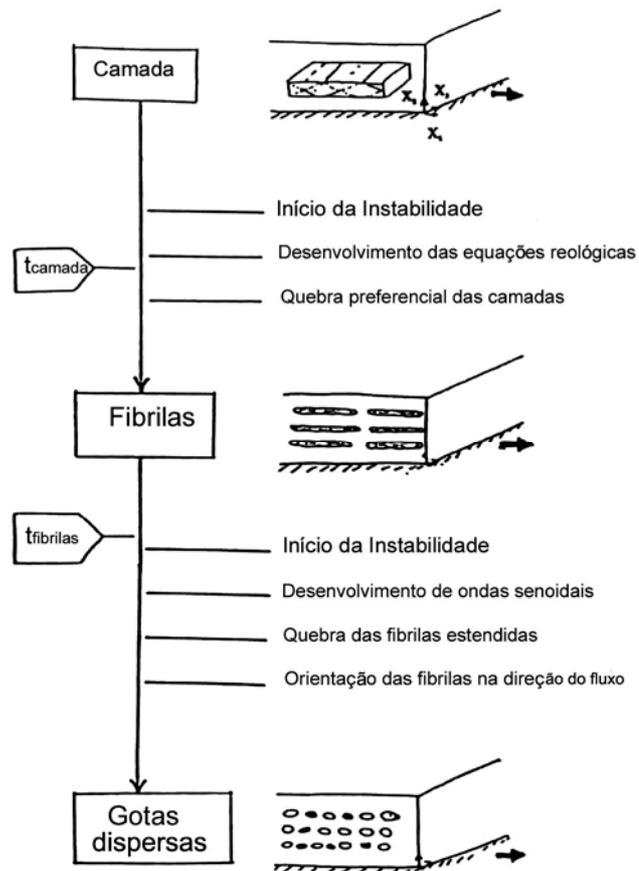


Figura 2.8 – Transição desde a formação da camada fundida na zona de fusão, passando pela formação de fibrilas e finalizando com a formação de gotas da fase minoritária dentro de uma extrusora monorroscas [54]

2.5 Análise de blendas poliméricas através de reometria de torque

No processamento de polímeros, as propriedades reológicas dependem tanto dos parâmetros operacionais, tais como temperatura, pressão e vazão, como das estruturais: massa molar e distribuição de massa molar. Assim, é recomendável medir propriedades reológicas como a viscosidade nas condições mais próximas ou similares às condições de processamento [31].

O reômetro de torque é um equipamento que utiliza geometrias complexas, que reproduzem, em menor escala, as geometrias dos equipamentos convencionais utilizados industrialmente, como misturadores e

extrusoras, permitindo medir, inclusive, a viscosidade do material [31].

A Figura 2.9 mostra um esquema de um misturador interno com rotores giratórios. Pode-se observar que, como a distância entre os rotores e a superfície interna da câmara do misturador varia de ponto para ponto, a taxa de cisalhamento também varia.

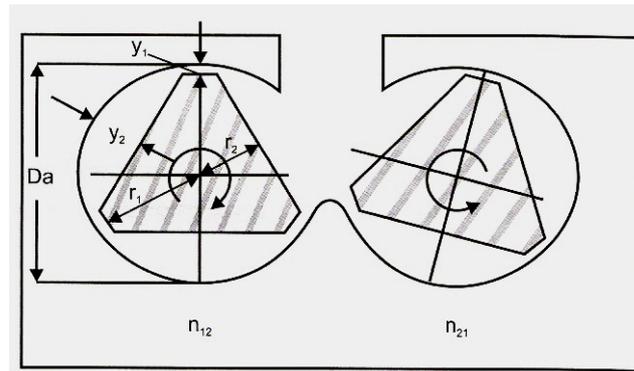


Figura 2.9. – Dimensões dos rotores e da câmara de mistura do misturador interno utilizado no reômetro de torque Haake [55]

onde D_a é o diâmetro da câmara; r_1 é o raio da maior seção do rotor; r_2 é o raio da menor seção do rotor; y_1 é a menor distância entre o rotor e a câmara; y_2 é a maior distância entre o rotor e a câmara; n_{12} é a velocidade do rotor 1 e n_{21} é a velocidade do rotor 2.

Os rotores giram em direção contrária um do outro, e a razão de rotação neste caso específico é de 3:2. Por causa do formato desses rotores, as taxas de cisalhamento podem ser calculadas somente nos pontos em que ocorre paralelismo das superfícies. No ponto em que a distância entre o rotor e a câmara é mínima (y_1), por exemplo, pode-se calcular a taxa de cisalhamento máximo ($\dot{\gamma}_1$). No ponto em que a distância entre o rotor e a câmara é máxima (y_2), pode-se calcular a taxa de cisalhamento mínima ($\dot{\gamma}_2$) [55].

Se as velocidades tangenciais nos raios r_1 e r_2 são v_1 e v_2 , respectivamente, então essas taxas de cisalhamento podem ser expressas pelas equações:

$$\dot{\gamma}_1 = \frac{v_1}{y_1} = \frac{2\pi r_1 n_{12}}{y_1} \quad (2.32)$$

$$\dot{\gamma}_2 = \frac{v_2}{y_2} = \frac{2\pi r_2 n_{21}}{y_2} \quad (2.33)$$

Como a viscosidade do polímero fundido depende da taxa de cisalhamento, torna-se impossível calcular uma única viscosidade a uma dada velocidade de rotação, isto é, medir um único valor de viscosidade a uma dada taxa de cisalhamento [31]. Entretanto, pode-se calcular aproximadamente o valor de viscosidade (η) levando-se em conta as constantes geométricas de forma dos rotores dada pela equação:

$$\eta = \frac{k_1 \sigma_{12}}{k_2 \dot{\gamma}} = k \frac{T_o}{N} \quad (2.34)$$

onde k_1 , k_2 e k são constantes geométricas que dependem das características do sistema, σ_{12} é a tensão de cisalhamento (dynas/cm^2), $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}), T_o é o torque (N.m) e N é a velocidade dos rotores (rpm). Se for assumido que a geometria dentro da câmara do misturador pode ser aproximada para uma geometria de cilindros concêntricos, então o valor de k será de 541 [31].

Blendas poliméricas formadas por dois ou mais polímeros imiscíveis sem e com um compatibilizante reativo *in situ* têm sido extensivamente usadas no desenvolvimento de novos materiais poliméricos com propriedades mecânicas e físicas desejáveis [55].

Reômetros de torque Brabender e Haake são utilizados como ferramenta por pesquisadores, na tentativa de simular o comportamento de desenvolvimento morfológico durante a etapa de fusão e mistura de blendas poliméricas. Entretanto, os mecanismos de fluxo dentro da câmara de um misturador interno são complexos [56].

Freakley e Wan Idris [56] utilizaram uma câmara transparente no estudo dos mecanismos de mistura através da visualização do fluxo com a adição de pigmentos na massa polimérica dentro da câmara do reômetro de torque Brabender. A técnica de visualização do fluxo é essencialmente uma técnica

dinâmica, pois o fenômeno observado durante a mistura é dependente do tempo e da velocidade do rotor. Este método mostrou que o fator de preenchimento crítico que leva a um melhor fluxo de mistura está entre 70 e 80% da câmara do misturador interno cheio.

Entretanto, o valor de preenchimento crítico da câmara é dependente do tipo de material, da formulação e do tipo de rotores utilizado (exemplos de rotores: “roller rotors” de médio e alto cisalhamento, “banbury rotors” de médio cisalhamento ou “sigma rotors” de baixo cisalhamento).

Sundararaj e Macosko [08], utilizando-se de reômetro de torque Haake, realizaram experimentos da diminuição do tamanho das fases dispersa em função da concentração delas. E verificaram que o tamanho das fases dispersas aumenta em função da concentração devido ao aumento de coalescência. Utilizando-se compatibilizante reativo *in situ* em blendas poliméricas imiscíveis, os pesquisadores analisaram a influência do compatibilizante na supressão do efeito de coalescência e concluíram que a supressão da coalescência é função da estabilização da interface e não da redução da tensão interfacial.

Wildes e colaboradores [05] realizaram um estudo dos efeitos da compatibilização reativa, da concentração da fase dispersa e da razão de viscosidade e do tipo de processamento em função da morfologia da blenda PC/SAN em um reômetro reômetro de torque Brabender. Eles verificaram que o tamanho médio das partículas de fase dispersa para blendas compatibilizadas foi aproximadamente, a metade do das blendas não-compatibilizadas e ficou relativamente independente da razão de viscosidade e da composição da fase dispersa.

Hu e Kadri [57] realizaram um estudo da cinética de geração de interface polímero/polímero entre duas fases poliméricas imiscíveis sob fluxo em um misturador interno Haake. O objetivo principal desse estudo foi desenvolver um modelo de mistura reativa que seja comum em termos de cinética e morfologia para um mesmo tempo de mistura. Foram utilizados os polímeros imiscíveis PS e PMMA e, como agente reativo, um poliestireno monohidroxilado (PS-OH) e um TMI (PMMA-r-NCO). A determinação da cinética de reação foi medida pelo

desaparecimento do grupo isocianato do PMMA-r-NCO através do método de sensibilidade a ultravioleta e fluorescência. A análise morfológica foi realizada com o tingimento da fase dispersa de PS com tetróxido de ósmio (OsO_4) e observação em MET. O estudo mostrou que a taxa de reação geralmente é controlada primeiramente pela formação da interface através da mistura, e que os desenvolvimentos de reação e morfológicos ocorrem um curto período de tempo entre 1 a 3 minutos de mistura.

Hale e colaboradores [12, 14] estudaram o efeito da composição do copolímero MMA-GMA, variando a quantidade de GMA no copolímero (de 1% a 20% em massa) e seu conteúdo na formação e na estabilização da morfologia em blendas PBT/SAN em reometria de torque Brabender. Observaram que acima de 5% de GMA no compatibilizante e menos de 5% de compatibilizante na blenda provocavam uma melhora significativa na dispersão da fase SAN na matriz PBT. Também foram apresentadas evidências da reação entre o grupo epóxi do GMA com os grupos finais de cadeia do PBT através de resultados de análises por reometria de torque. A análise de morfologia por microscopia eletrônica de transmissão foi realizada, e com ela verificaram que o tamanho médio dos domínios de SAN na blenda PBT/SAN/MMA-GMA diminuía com polímeros PBT de menor viscosidade. E a adição de compatibilizante diminuía também o tamanho médio dos domínios da fase dispersa.

2.6 Análise de blendas poliméricas através de reometria a baixas taxas de cisalhamento em placas paralelas

A medida das propriedades reológicas em reometria de placas paralelas é feita a partir da imposição de um fluxo de arraste. Este tipo de fluxo ocorre devido ao movimento das superfícies em que o polímero está contido, gerando um perfil de velocidades. Pode-se observar que nenhum gradiente de pressão é imposto ao sistema. Esse tipo de reômetro permite realizar uma caracterização reológica completa do polímero sob deformação cisalhante,

sendo possível correlacionar os resultados à estrutura molecular desses polímeros [31, 58].

Blendas reativas *in situ* são usualmente preparadas com o auxílio de um misturador interno ou de uma extrusora, onde existe um fluxo complexo combinado por fluxos elongacionais e cisalhantes. Então, alguns grupos de pesquisadores [07, 59-61, 63-66] iniciaram estudos do comportamento de cinética de reação e de difusão intermolecular utilizando técnicas de reometria a baixas taxas de cisalhamento em amostras com formato e forma de preparação variada.

Jeon e Kim [07] estudaram o desenvolvimento morfológico com o tempo, sob condições de fluxo controlado para blendas poliméricas imiscíveis PBT e PS utilizando o copolímero estireno-metacrilato de glicidila, PS-GMA, como compatibilizante *in situ*. O ensaio reológico foi realizado em um reômetro rotacional cone-placa, as amostras que foram retiradas do reômetro passaram por ataque químico com THF e as análises morfológicas realizadas em MEV. Realizou-se a quantificação do tamanho do diâmetro médio das partículas de fases dispersas, e verificou-se que o tempo de evolução do módulo de armazenamento (G') e da viscosidade complexa (η^*) foi fortemente afetado pela morfologia, o qual depende da quantidade inicial de PS-GMA na blenda.

Bousmina e colaboradores [59, 60] realizaram estudos de difusão na interface polímero/polímero em contato planar entre os polímeros e verificaram que esses estudos poderiam ser medidos pelo monitoramento das mudanças de propriedades reológicas sob cisalhamento oscilatório de cisalhamento de baixa amplitude, o qual afeta muito pouco os mecanismos de difusão. As propriedades reológicas são também função da mistura reativa, e podem ser avaliadas através do monitoramento das mudanças reológicas com o tempo. As relações entre as propriedades viscoelásticas lineares no estado fundido, e a difusão na interface polímero/polímero têm sido claramente demonstradas. Os mecanismos de difusão são fortemente dependentes da distribuição configuracional das extremidades das cadeias na superfície, antes do primeiro contato.

Kim e colaboradores [61] realizaram um estudo reológico da cinética de

reação interfacial no sistema composto PS-mCOOH/MMA-GMA em reometria a baixas taxas de deformação utilizando um reômetro rotacional e propuseram três estágios distintos na mudança da viscosidade complexa (η^*) em função do tempo. As amostras foram preparadas por moldagem por compressão em forma de placas, uma placa de PS-mCOOH e uma outra placa composta da mistura de PMMA e MMA-GMA. As espessuras de cada uma foram de 0,3mm com um diâmetro de 25mm. Durante o estágio I, ocorre reação *in situ* próxima da interface, e o copolímero enxertado forma uma camada simples; no estágio II, a espessura da camada não muda, mas os grupos reativos são totalmente consumidos; e no estágio III, as cadeias difundem através da camada, as reações podem ocorrer novamente tornando a interface mais corrugada, as camadas mais espessas e finalmente ocorre a formação de microemulsões e micelas na fase de PMMA. Os três estágios distintos verificados pelos autores foram verificados nas reações entre os polímeros poli(estireno-anidrido maléico) e a poliamida 6 por Yu e colaboradores [62] utilizando técnicas de reometria, elipsometria e microscopia de força atômica (AFM).

Zhou e colaboradores [63, 64] realizaram um estudo da cinética de reação entre uma resina epóxi e a superfície planar de PBT utilizando um reômetro rotacional de placas paralelas. As placas de PBT foram moldadas por compressão, depois cortadas no tamanho e forma do disco da ferramenta do reômetro, e as partículas coloidais de resina epóxi foram colocadas entre duas placas de PBT. Eles determinaram o processo de reação classificando como uma reação de pseudoprimeira ordem e mostraram que a reação entre o PBT e o epóxi ocorre em três estágios, sendo o primeiro referente ao estágio de controle de reação; o segundo, da reação-estagnação e o terceiro, de controle de difusão.

Oyama e colaboradores [65] estudaram a blenda PBT/SAN preparadas sob diferentes condições de reação. Os autores utilizaram dois tipos de SAN reativos: o metacrilato de glicidila (SAN-GMA) e o anidrido maléico (SAN-MAH). As misturas no estado fundido foram realizadas em um Mini Max Molder à temperatura de 250°C, sob uma taxa de cisalhamento de 5s⁻¹. As análises morfológicas das blendas PBT/SAN foram realizadas em um microscópio

eletrônico de transmissão e por medidas de espalhamento de luz para quantificar o tamanho das fases dispersas. Os resultados mostraram que a blenda preparada com o metacrilato de glicidila (GMA) foi mais eficiente na compatibilização da blenda PBT/SAN.

Lumlong e colaboradores [66] estudaram em detalhes a instabilidade morfológica através de fluxo cisalhante na morfologia da blenda PBT/SAN, utilizando um aparato montado em um tipo de reômetro de torque com placas paralelas, no qual a placa superior é fixa e a placa inferior rotaciona, gerando um fluxo de cisalhamento simples pela aplicação da velocidade de rotação constante na amostra. A taxa de cisalhamento é máxima na borda externa do disco, formando um gradiente até o valor zero no centro do disco. A variação de razão de viscosidade foi realizada modificando a composição da blenda PBT/SAN, variando de 20% e 70% da fase de PBT. O polímero PBT apresenta uma menor viscosidade entre os polímeros. As morfologias da blenda PBT/SAN foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão. Verificou-se que o tamanho das partículas dispersas varia em função do raio, e que elas apresentavam, em determinadas faixas do raio, tamanhos de domínios de fase dispersa menores que os de outras regiões.

2.7 Estudo do método de medidas de tensão interfacial em blends poliméricas

A tensão interfacial entre polímeros fundidos constitui um dos parâmetros mais importantes que influencia a morfologia de blends poliméricas. Entretanto, as dificuldades encontradas para a sua determinação experimental deixaram incompletos muitos trabalhos encontrados na literatura [67, 68].

A tensão superficial é uma manifestação direta das forças intermoleculares. As moléculas das superfícies de um líquido ou de um sólido são influenciadas pelas forças moleculares desbalanceadas, portanto possuindo uma energia adicional. A energia livre adicional na interface entre

duas fases é conhecida como tensão interfacial [69].

Em um estudo termodinâmico, a tensão superficial é o trabalho reversível necessário para criar uma área superficial unitária à temperatura (T), pressão (P) e composição (c) constante [70, 71]:

$$\nu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta A_S} \right)_{T,P,c} \quad (2.35)$$

onde ν_i é o coeficiente de tensão superficial da substância i, G é a energia livre de Gibbs do sistema, e A_S é a área superficial.

Em líquidos imiscíveis, as interações entre os componentes estão localizadas nos contornos físicos criando a interface. A energia necessária para separar reversivelmente os dois líquidos é expressa como o trabalho de adesão:

$$W = \nu_1 + \nu_2 - \nu_{12} \quad (2.36)$$

onde ν_1 e ν_2 são coeficientes de tensão interfacial dos líquidos 1 e 2, e ν_{12} é o coeficiente de tensão interfacial entre os líquidos 1 e 2.

Muitos autores [04, 70-78] utilizaram-se de predições teóricas por meio de cálculos de equações empíricas que correlacionam a tensão interfacial com a tensão superficial. De acordo com essas equações, a tensão interfacial (ν_{12}) entre dois materiais pode ser calculada através da equação da média harmônica (equação 2.37) ou da equação da média geométrica (equação 2.38):

$$\nu_{12} = \nu_1 + \nu_2 - \frac{4\nu_1^d \nu_2^d}{\nu_1^d + \nu_2^d} - \frac{4\nu_1^p \nu_2^p}{\nu_1^p + \nu_2^p} \quad (2.37)$$

$$\nu_{12} = \nu_1 + \nu_2 - 2\left(\nu_1^d \nu_2^d\right)^{1/2} - 2\left(\nu_1^p \nu_2^p\right)^{1/2} \quad (2.38)$$

onde ν_1 é a tensão superficial do material 1, i.e., $\nu_1 = \nu_1^d + \nu_1^p$, ν_2 é a tensão superficial do material 2, i. e., $\nu_2 = \nu_2^d + \nu_2^p$, na qual o índice “d” refere-se ao componente não-polar (componente de dispersão) da tensão superficial do material, e o índice “p” refere-se ao componente polar da tensão superficial do material.

A polaridade χ^p é a relação do componente polar v^p com a tensão superficial total v^t , onde:

$$\chi^p = \frac{v^p}{v^t} \quad (2.39)$$

e é independente da temperatura, isto é, $d\chi^p/dT = 0$.

A polaridade χ^p pode também ser definida em termos de densidade de energia coesiva ΔE , sendo:

$$\chi^p = \left(\frac{\Delta E^p}{\Delta E} \right) = \left(\frac{\delta^p}{\delta t} \right)^2 \quad (2.40)$$

onde ΔE é a densidade de energia coesiva, ΔE^p é o componente polar, δ^p é a componente polar e δt é o parâmetro de solubilidade.

Hansen e Skaarup, *apud* Grulke [79] e *apud* Canevarolo [80] assumem que a energia coesiva aumenta através das interações dispersivas (δd), das interações dipolo-dipolo permanente (δp) e das forças de pontes de hidrogênio (δh):

$$\delta t^2 = \delta d^2 + \delta p^2 + \delta h^2 \quad (2.41)$$

Os parâmetros de Hansen fornecem um aumento de concordância com os dados, mas ainda não estão totalmente acurados em predições de soluções termodinâmico para qualquer sistema. A interação de grupos estruturais com moléculas pode não seguir uma simples regra de adição. Entretanto, a estimativa dos parâmetros de Hansen pode ser útil. Sobre os métodos de Hoftyzer e van Krevelen, os termos são estimados como:

$$\delta d = \frac{\sum_i F_{di}}{V_{molar}} \quad (2.42)$$

$$\delta p = \frac{\sqrt{\sum_i F_{pi}^2}}{V_{molar}} \quad (2.43)$$

$$\delta h = \sqrt{\frac{\sum_i E_{hi}}{V_{molar}}} \quad (2.44)$$

onde: F_d é a componente da força dispersiva, F_p é a componente da força polar, E_h é a energia de ponte de hidrogênio e V_{molar} é o volume molar .

Os valores de polaridade determinados através das propriedades interfaciais têm tido boa concordância com os determinados através das densidades coesivas para muitos polímeros [78]. Deve-se ter cuidado, portanto, com a equação 2.39, que define a polaridade superficial, enquanto a equação 2.40 define a polaridade da massa. Esses dois valores podem não ser os mesmos. Se o polímero tiver segmentos ativos de superfície suficientemente longos, tende, preferencialmente, ficar nas superfícies.

É muito difícil analisar experimentalmente a tensão interfacial entre polímeros no estado fundido devido à alta viscosidade dos polímeros. Vários métodos experimentais foram desenvolvidos para avaliar a tensão interfacial. Os principais métodos de medida experimental de tensão interfacial entre polímeros são: termodinâmicos (estáticos), dinâmicos e os oscilatórios de baixa amplitude [67, 71, 81-82].

Os métodos termodinâmicos requerem um longo tempo de experimento por causa da alta viscosidade dos polímeros, o que implica em riscos de degradação térmica dos mesmos. Os principais métodos termodinâmicos são: método da gota pendente, gota séssil e gota girante [81].

Os métodos dinâmicos têm a vantagem de serem mais rápidos e de compensarem fatores como perturbação térmica. Os principais métodos dinâmicos são o de ruptura de filamentos (“*breaking thread*”) e de retração de gotas; porém o de a ruptura de filamento é mais complexo do ponto de vista experimental e, em sistemas onde a razão de viscosidade é maior que a unidade, este não produz resultados coerentes [81].

Os métodos oscilatórios de baixa amplitude Gramespacher e Meissner [83] analisaram a tensão interfacial entre as fases de blendas através do método oscilatório de baixa amplitude. Eles desenvolveram uma equação constitutiva para uma emulsão com base nos trabalhos de Choi e Schowalter e na regra da mistura linear, a qual considera o módulo de cisalhamento

complexo como uma combinação do módulo de cisalhamento da fase viscoelástica na contribuição da interface.

Na realidade, não existe um método generalizado para a avaliação da tensão interfacial entre materiais poliméricos, pois cada método apresenta suas vantagens e desvantagens [67, 81, 27, 28].

Luciani e colaboradores, *apud* Ajji [71], Son e Yoon [84] e Son e Migler [85], derivaram a tensão interfacial utilizando o método de retração de gota deformada através de uma força cisalhante externa e acompanharam o desenvolvimento da gota em função do tempo de retração até uma forma de equilíbrio esférica.

Rallison, *apud* Son e Yoon [84] e Son e Migler [85] derivou a equação teórica que descreve a evolução de forma de uma gota deformada na suspensão do fluxo. A equação 2.45 é um modelo de deformação bidimensional no qual se levam em consideração os semi-eixos L e B.

$$D = D_0 \exp \left[- \frac{\nu_{12}}{\eta_m R_0} \frac{40(p+1)}{(2p+3)(19p+16)} t \right] \quad (2.45)$$

onde D_0 é o parâmetro de deformabilidade da gota no equilíbrio, ν_{12} é a tensão interfacial entre as fases 1 e 2, η_m é a viscosidade da fase contínua, R_0 é o raio da gota no equilíbrio, p é a razão de viscosidade.

O modelo de deformação tridimensional é baseado na hipótese de que a forma da gota é elipsoidal durante todo o tempo. Estudos realizados por Guido e Villone [86] mostraram que, para uma razão de viscosidade maior e igual a 1 ($p \geq 1$), a gota permanece elipsoidal em uma faixa extensa de números de capilar (κ) e razões de viscosidade (p). Maffetone e Milane [87] estenderam a hipótese para a razão de viscosidade menor que 1 ($p < 1$). Obviamente, durante a diminuição a forma da gota desvia da forma elipsoidal e, conseqüentemente, ocorre a falha do modelo. Entretanto, Guido e Villone [86] mostraram que esses desvios só são significantes em uma região muito estreita.

Neste modelo, a forma da gota pode ser descrita por um tensor simétrico de segunda ordem \mathbf{S} positivo, cujo autovalor representa o quadrado do semi-eixo de uma elipsóide. A evolução deste tensor resulta da ação da tensão

interfacial e do arraste hidrodinâmico exercido pelo movimento, e pode ser descrito por um modelo de evolução como o proposto por Maffettone e Milane [87], dado como:

$$\frac{dS}{dt} - \Omega \cdot S + S \cdot \Omega = -\frac{f_1}{\tau} [S - g(S)I] + f_2 (E \cdot S + S \cdot E) \quad (2.46)$$

onde Ω o tensor vorticidade, f_1 e f_2 são coeficientes que são função da razão de viscosidade, τ é o tempo característico, I é um tensor unitário de segunda ordem, e E é o tensor taxa de deformação.

Os tensores de vorticidade (Ω) e o da taxa de deformação (E) são dados por:

$$\Omega = \frac{1}{2} (\nabla v - \nabla v^T) \quad (2.47)$$

$$E = \frac{1}{2} (\nabla v + \nabla v^T) \quad (2.48)$$

onde v é o vetor velocidade.

O lado esquerdo da Equação 2.46 representa uma derivada rotacional de Jaumann com a vorticidade. O efeito da tensão interfacial é modelado com o primeiro termo do lado direito da Equação 2.46. Este termo atua para a recuperação da forma esférica não-deformada, e é representado pelo tensor unitário I . A função $g(S)$ é introduzida para preservar o volume da gota.

Como os dois termos no lado direito da Equação 2.46 devem preservar o volume da gota independentemente, Maffettone e Minale consideraram os dois termos separadamente. Primeiramente, consideraram a equação de evolução para cada um dos três semi-eixos (λ_i) de S na ausência de fluxo:

$$\frac{d\lambda_i}{dt} = -f_1 [\lambda_i - g(S)] \quad (2.49)$$

Quando t é feito não dimensional com o tempo característico (τ), então pode ser escrito:

$$\lambda_2 \lambda_3 \frac{d\lambda_1}{dt} = -f_1 [\lambda_1 - g(S)] \quad (2.50)$$

$$\lambda_3 \lambda_1 \frac{d\lambda_2}{dt} = -f_1 [\lambda_2 - g(S)] \quad (2.51)$$

$$\lambda_1 \lambda_2 \frac{d\lambda_3}{dt} = -f_1 [III_S - \lambda_1 \lambda_2 g(S)] \quad (2.52)$$

onde $III_S = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$. Resumindo essas equações e considerando $d\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 / dt = 0$, fornece $g(S)$ como:

$$g(S) = 3 \frac{III_S}{II_S} \quad (2.53)$$

onde III_S é a terceira invariante de S , isto é, determinante, e II_S é a segunda invariante, definida como:

$$II_S = \frac{1}{2} [(I:S)^2 - I : S^2] \quad (2.54)$$

Quando somente o fluxo está presente, utilizando-se um procedimento semelhante ao realizado anteriormente, pode-se obter:

$$\frac{dIII_S}{dt} = f_2 III_S I_E \quad (2.55)$$

Devido ao vestígio de I_E do tensor E ser zero, pode-se concluir que o termo devido ao fluxo preserva o volume da gota automaticamente.

Assumindo que o volume da gota é preservado, Maffettone e Minale [87] propuseram uma equação de evolução de S no campo de fluxo com tensor taxa de deformação (E) e tensor vorticidade (Ω). Se E e Ω tornarem iguais a zero, a equação 2.46 pode ser simplificada para:

$$(\lambda_1 - \lambda_2) = (\lambda_1 - \lambda_2)_0 \exp\left(-f_1 \frac{t}{\tau}\right) = (\lambda_1 - \lambda_2)_0 \exp\left[-\frac{\nu_{12}}{\eta_m R_0} \frac{40(p+1)}{(2p+3)(19p+16)} t\right] \quad (2.56)$$

onde: $\lambda_1 = L^2$, $\lambda_2 = B^2$, L é o semi-eixo maior, e B é o semi-eixo menor, ν_{12} é a tensão interfacial, η_m é a viscosidade da matriz, p é a razão de viscosidades (η_d / η_m), R_0 é o raio da gota no equilíbrio e t é o tempo medida em segundos.

A equação 2.56 apresenta a equação de retração de gotas desenvolvida por Mo e colaboradores [81], que pode ser utilizada para determinar a tensão interfacial para sistemas imiscíveis, cujos parâmetros de medidas, os semi-eixos do elipsóides L e B em função do tempo, podem ser visualizados na Figura 2.3.

Essa metodologia de medidas de tensão interfacial através do método de retração de gotas será utilizada neste trabalho para avaliar a tensão interfacial de blendas PBT/SAN, PBT/PS e PBT/PMMA, em função da massa molar do PBT, da influência da composição do copolímero aleatório SAN e do componente majoritário do compatibilizante interfacial utilizado, o terpolímero MMA-GMA-EA.

2.8 Poli(tereftalato de butileno) e suas blendas

O poli(tereftalato de butileno) – PBT, um poliéster termoplástico, como tal possui alta dureza e rigidez, boas propriedades mecânicas, excelente aparência superficial, boa resistência a fadiga dinâmica, boas propriedades de resistência química e de isolamento elétrico, excelente moldabilidade e economicamente favorável, cuja estrutura química é apresentada na Figura 2.10. Apesar de ser classificado como termoplástico de engenharia, deixa muito a desejar em aplicações que exigem materiais de alta resistência ao impacto sob entalhe ou defeitos, onde se observa uma queda significativa da resistência mecânica sob impacto quando comparados com corpos de prova sem entalhe. O comportamento frágil em temperaturas ambiente e sub-ambiente é devido a sua temperatura de transição vítrea (T_g) ser em aproximadamente 50°C e à natureza semicristalina do polímero, o que torna um material termoplástico pseudodúctil [88-90].

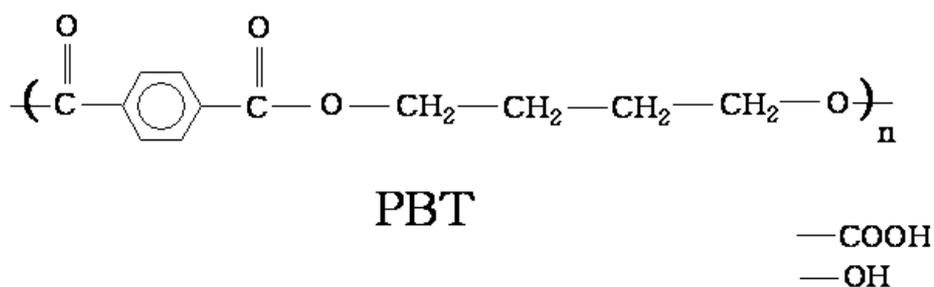


Figura 2.10. – Representação da estrutura química da unidade repetitiva do poli(tereftalato de butileno)

onde os grupos carboxílicos (-COOH) e hidroxílicos (-OH) representam os grupos finais de cadeia do PBT.

O comportamento do PBT pode ser modificado pela mistura no estado fundido com componentes elastoméricos ou com alguns termoplásticos modificados com borracha, tais como o ABS e o AES. Essas blendas binárias mostram muito alta resistência ao impacto devido à fase rica de polibutadieno - PB presente no ABS ou de EPDM presente no AES.

Hage e colaboradores [10] foram os primeiros pesquisadores a trabalhar cientificamente no desenvolvimento da blenda binária imiscível tenacificada PBT/ABS. Utilizando-se de ABS com alto teor de borracha foram obtidos excelentes resultados de tenacificação sem a adição de qualquer compatibilizante interfacial para o sistema. Entretanto, eles verificaram que as propriedades dessas blendas poliméricas dependem fortemente das condições de mistura por extrusão e de moldagem por injeção. Blendas PBT/ABS preparadas em condições em que a razão de viscosidade era elevada apresentavam baixa resistência ao impacto devido à dispersão pobre do ABS na matriz de PBT, comportamento muito mais evidente quando as blendas foram preparadas em extrusora de rosca simples e com um perfil de temperaturas mais elevadas.

Os estudos da blenda PBT/SAN são de importância tecnológica por que ela é um bom modelo para a blenda de importância comercial PBT/ABS [10-18], quanto para a blenda PBT/AES [19-21], frutos de estudos mais recentes. ABS ou AES são materiais de duas fases, onde uma fase borrachosa (polibutadieno ou EPDM para o ABS e AES, respectivamente) é disperso na matriz de SAN (Figura 2.11). Portanto, a complexidade da morfologia do ABS ou AES e suas altas viscosidades do fundido dificultam um estudo do detalhamento da coalescência dessas blendas com PBT.

Misturando-se no estado fundido dois polímeros, usualmente resulta em um sistema imiscível, caracterizado por uma morfologia grosseira e fácil de se modificar, que possui uma adesão pobre entre as fases. Como resultado, estas blendas poliméricas apresentam um desempenho de suas propriedades pobre e irreprodutível. Em particular, a resistência ao impacto, a alongação máxima

de quebra e a resistência ao escoamento são afetadas [71].

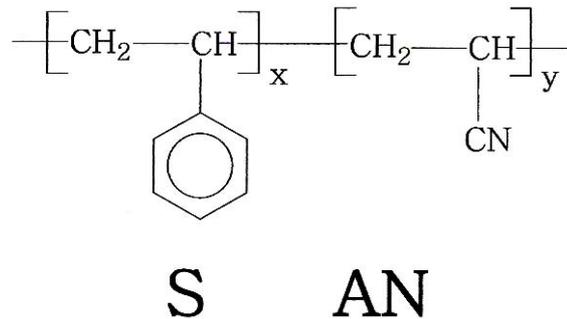


Figura 2.11. – Representação da estrutura química da unidade repetitiva do copolímero poli(estireno-co-acrilonitrila)

A irreprodutibilidade é originada da instabilidade morfológica dos domínios de fase dispersa. E para solucionar estes três problemas - grau de dispersão, estabilidade de morfologia e adesão entre as fases no estado sólido - primeiramente é necessário conhecer a região entre as duas fases, a interface [71].

Para aumentar o desempenho de blendas poliméricas imiscíveis, usualmente elas precisam ser compatibilizadas. Existem três aspectos para serem analisados em compatibilização: (i) redução da tensão interfacial, que facilita a dispersão mais refinada do tamanho das partículas; (ii) estabilização da morfologia contra a modificação destrutiva na sequência de aplicação de tensão e deformação alta sob o material (por exemplo, durante o processo de moldagem por injeção); e (iii) melhoramento da adesão entre as fases no estado sólido, facilitando a transferência de tensão e aumentando as propriedades mecânicas dos produtos [71].

Na busca de uma compatibilização eficiente para as blendas imiscíveis PBT/ABS [11-18] e PBT/AES [19-21], os pesquisadores chegaram ao terpolímero MMA-GMA-EA, cuja estrutura química é mostrada na Figura 2.12. O terpolímero de metacrilato de metila (MMA), metacrilato de glicidila (GMA) e acrilato de etila (EA), chamado neste trabalho por MMA-GMA-EA, apresenta

uma compatibilização química com o PBT; os grupos epóxi do GMA podem reagir com os grupos carboxílicos dos finais de cadeia do PBT e uma mistura física deste terpolímero MMA-GMA-EA com o copolímero SAN. Pois esses terpolímeros são miscíveis em uma ampla variedade de copolímeros SAN, como demonstrado por Gan e Paul [91] na Figura 2.13. Desta forma, espera-se que estes copolímeros atuem na interface PBT/SAN.

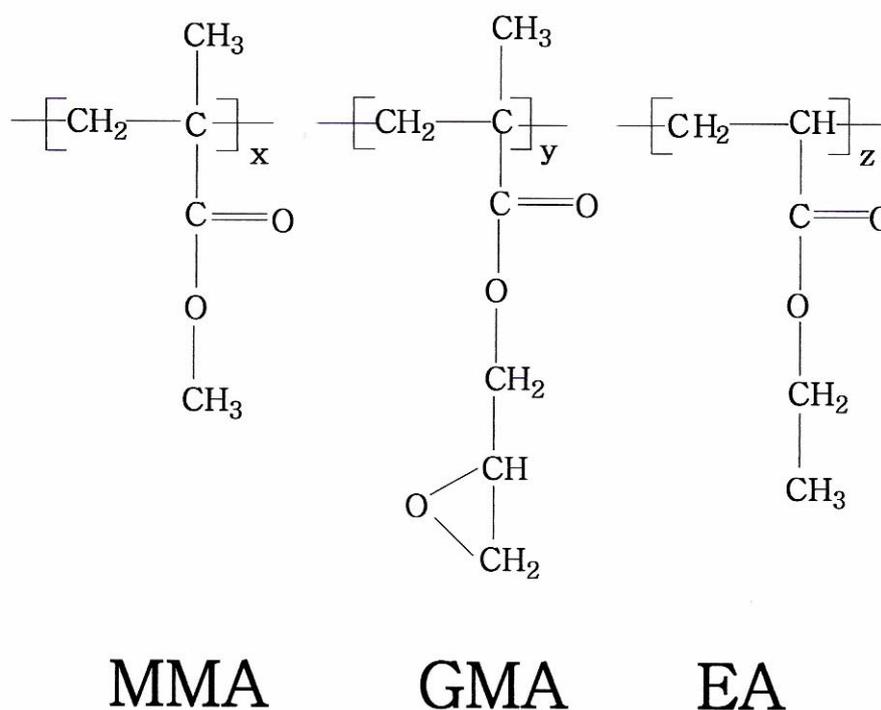


Figura 2.12. – Representação da estrutura química das unidades repetitivas do terpolímero aleatório MMA-GMA-EA

No trabalho desenvolvido por Larocca [19], foi demonstrado que o aumento da concentração de grupos GMA no copolímero MMA-GMA-EA reduz o tamanho da fase dispersa SAN até uma certa concentração limite, quando então se atinge um mínimo de diâmetro médio de fase dispersa na blenda PBT/SAN/MMA-GMA-EA. Ao diminuir a massa molar do copolímero MMA-GMA-EA, entretanto, há uma sensível diminuição deste diâmetro mínimo. O estudo dessa blenda também forneceu forte evidência de que o terpolímero MMA-GMA-EA promove a diminuição do tamanho da fase dispersa de SAN majoritariamente pela supressão de coalescência dinâmica e não pela

diminuição da tensão interfacial entre o PBT e o copolímero SAN.

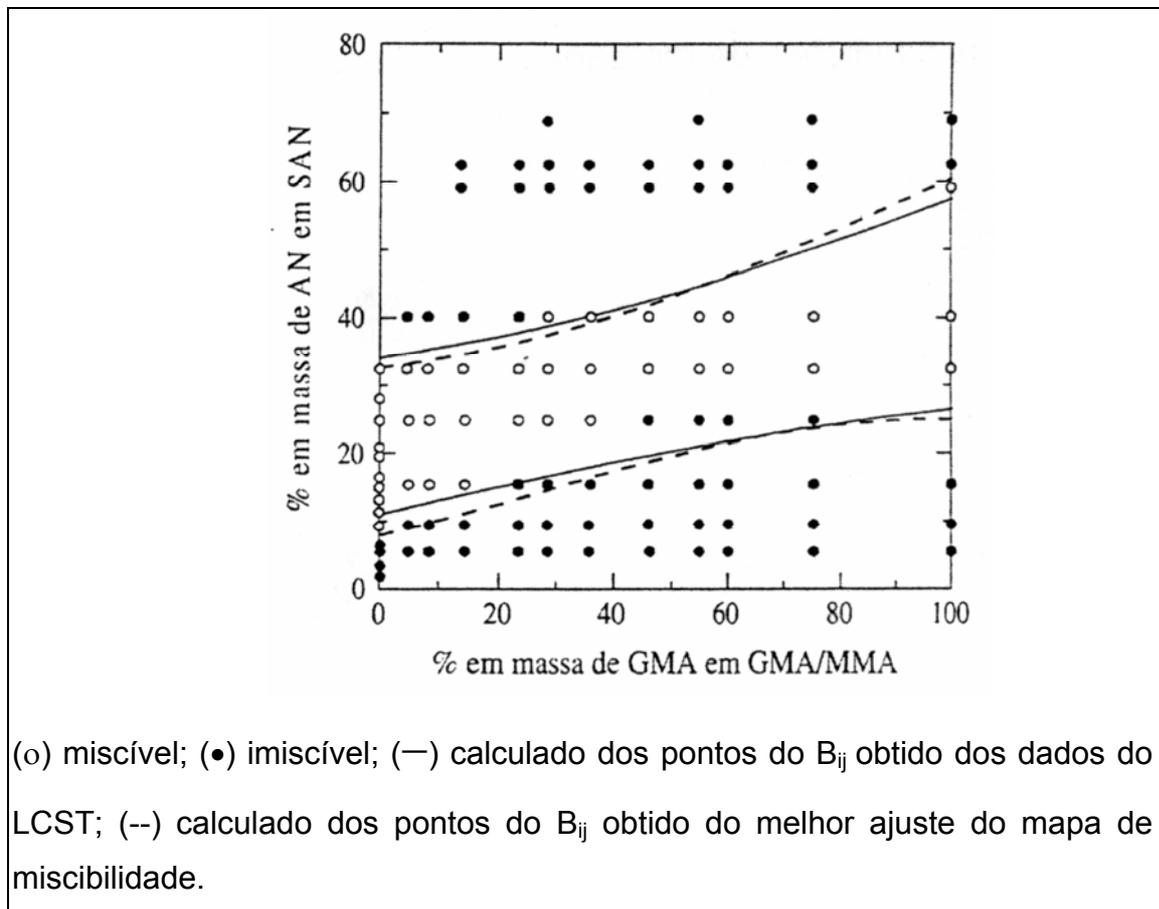


Figura 2.13 - Mapa de miscibilidade a 100°C para as blends 50/50 (% em massa) dos copolímeros MMA-GMA e SAN [91]

Um trabalho complementar foi realizado por Chu e Paul [92] em função da influência da adição do acrilato de etila (EA) na miscibilidade do copolímero MMA-GMA com o copolímero SAN, apresentada na Figura 2.14. Foi necessária tal avaliação, pois a incorporação de EA no processo de síntese de polímeros acrílicos à base de metacrilatos, uma vez que estes possuem uma tendência a se despolimerizarem pelo mecanismo de abertura de cadeia em temperaturas próximas às usadas no processamento de blends de PBT. Por isso, pequenas quantidades de comonômeros acrilato de etila são adicionadas para aumentar a estabilidade contra a despolimerização, conhecida como “unzipping”. Chu e Paul [92] determinaram a janela de miscibilidade da adição do acrilato de etila

no copolímero MMA-EA em função da porcentagem de acrilonitrila no copolímero SAN.

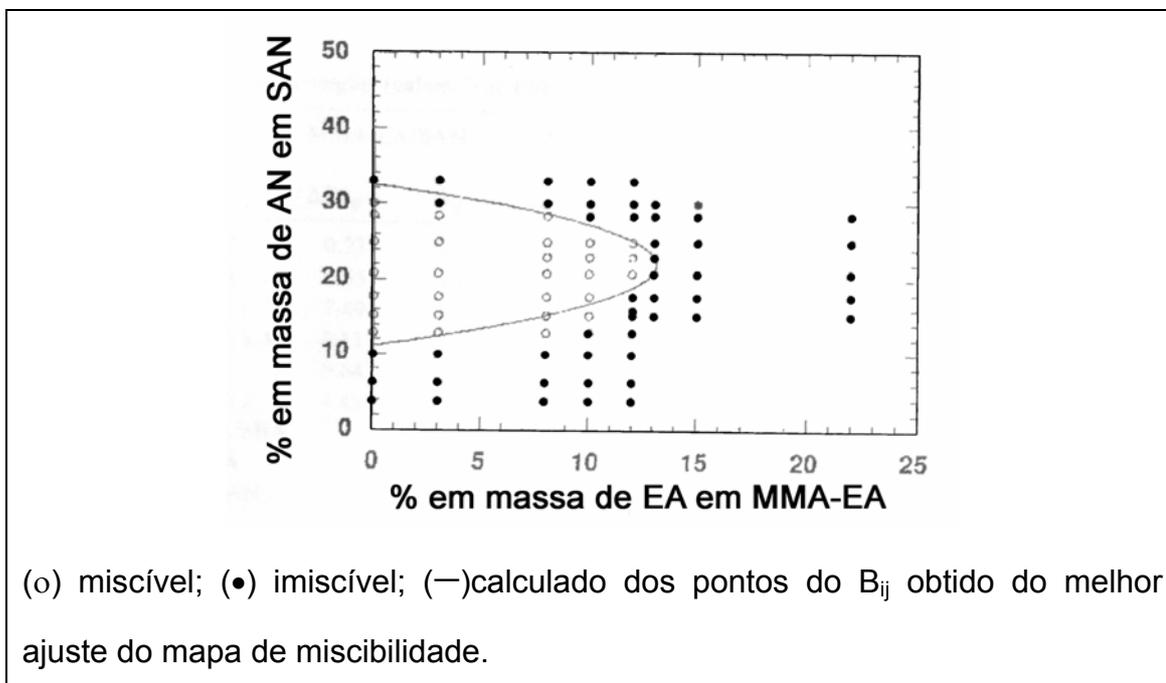


Figura 2.14 - Mapa de miscibilidade a 120°C para as blendas 50/50 (% em massa) dos copolímeros MMA-EA e SAN [92]

A literatura mostra muitos exemplos de janela de miscibilidade em sistemas de blendas poliméricas quando a estrutura molecular de um dos componentes é sistematicamente variada. A maioria dos casos, envolvendo copolímeros aleatórios, é bem conhecida, mas comportamento semelhante pode ser visto usando-se uma série homogênea de homopolímeros [30].

Neste capítulo de fundamentos e revisão da literatura, procurou-se apresentar os principais conceitos envolvidos na produção de uma blenda polimérica, partindo do princípio de que a mistura de dois polímeros é uma alternativa mais interessante do que o desenvolvimento de um novo polímero.

Desta forma, iniciaram-se os estudos da termodinâmica de misturas poliméricas envolvendo as energias de interação polímero-polímero, realizando-se um estudo de miscibilidade, assim como o estudo do equilíbrio termodinâmico de fases. Esses conceitos serão muito importantes nas medidas de tensão interfacial deste trabalho.

Em seguida, foi realizado um estudo de reologia de polímeros que envolve o estudo de fluxo e as deformações ou tensões geradas sobre o fluxo. A apresentação das várias técnicas de medidas reológicas foi necessária para os estudos microrreológicos.

Na área de microrreologia, foi realizada a correlação entre os comportamentos reológicos com a morfologia de fase dispersa das blendas imiscíveis. Os mecanismos de diminuição e coalescência controlam a morfologia de fases, que é importante para o estudo da blenda imiscível PBT/SAN.

A instabilidade de fases leva ao estudo do efeito do uso de um agente de compatibilização interfacial que possui a função de minimizar os efeitos de coalescência dos domínios de fase dispersa e, desta forma, tentar prever o tamanho de fase dispersa da blenda PBT/SAN.

3 OBJETIVO, ESTRATÉGIA E CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO

3.1 Objetivo

O objetivo desse trabalho foi estudar o comportamento microrreológico da blenda binária PBT/SAN e dessa blenda com a utilização de um agente de compatibilização interfacial, o terpolímero aleatório MMA-GMA-EA.

3.2 Abordagem da estratégia

As estratégias do desenvolvimento desse projeto de doutorado foram realizadas em função das técnicas de análises reológicas correlacionando-se sempre com uma das técnicas de análises morfológicas. Procurou-se montar procedimentos de preparação de amostras que possam trazer novas formas de análises e resultados inéditos de análises microrreológicas.

3.3 Contribuição desse trabalho

Este trabalho contribui para um melhor entendimento da blenda comercial PBT/ABS e da blenda de interesse comercial PBT/AES, incentivada pelas características de sinergismo de propriedade, obtidas na tenacificação do polímero PBT. A contribuição principal está relacionada aos aspectos microrreológicos, sob a forma de um estudo aprofundado da blenda PBT/SAN e dos efeitos da adição de um agente de compatibilização interfacial no comportamento reológico e morfológico, em função do tempo, temperatura, razão de viscosidade, tensão superficial, interfacial e de cisalhamento aplicado, analisando-se, também, a cinética de reação em sistemas reativos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais utilizados

Foram utilizadas neste trabalho três tipos de resinas de poli(tereftalato de butileno) (PBT) com massas molares diferentes, dois tipos de copolímeros SAN, um poliestireno (PS), um poli(metacrilato de metila) (PMMA), um terpolímero MMA-GMA-EA e um copolímero MMA-EA.

Os nomes comerciais dos polímeros utilizados nos sistemas principais da blenda PBT/SAN são Valox 195, 325 e 315 para as amostras de PBT, da GE Plastics South América; e para o copolímero SAN o tipo CN77E, fornecido pela Bayer Polymers S.A.

Um segundo copolímero SAN tipo 323GN, fornecido pela Nitriflex, foi utilizado em substituição ao copolímero CN77E nos trabalhos de desenvolvimento morfológico a altas taxas de cisalhamento. Essa substituição foi devida à falta do copolímero SAN tipo CN77E no mercado e a semelhança foi favorecida pelo comportamento reológico entre os copolímeros SAN.

Os copolímeros acrílicos utilizados como agente compatibilizante interfacial para a blenda PBT/SAN foram MMA-GMA-EA e MMA-EA, os quais foram sintetizados em laboratório, cujo procedimento é descrito a seguir.

No estudo do comportamento interfacial da blenda PBT/SAN, apresentada no tópico 5.2 do capítulo 5 dos resultados obtidos, são utilizados também um poliestireno, conhecido comercialmente como Polystyrol 168 da Basf S.A. e um PMMA produzido pela Resarbras da Bahia S.A.

A Tabela 4.1 mostra os valores de índice de fluidez dos polímeros utilizados na preparação das blendas PBT/SAN.

Tabela 4.1 - Valores de índice de fluidez de alguns polímeros utilizados neste trabalho (ASTM D1238-00)

Material	MFI (g/10 min) 250°C / 1,20 Kg
PBT 40 (Valox 315)	6,3
PBT 30 (Valox 325)	10,0
PBT 20 (Valox 195)	71,3
SAN 77 (tipo CN77E)	10,0
SAN N (tipo 323GN)	8,6

4.2 Métodos

O fluxograma da Figura 4.1 apresenta as caracterizações químicas e moleculares dos polímeros utilizados e apresentados nos subtópicos de 4.2.1 a 4.2.4 deste trabalho.

Durante essa etapa, realizaram-se as medidas da massa molar numérica média utilizando-se a viscosidade intrínseca para os polímeros PBT e a cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) para os polímeros SAN, PS, PMMA, MMA-GMA-EA e MMA-EA. A porcentagem de estireno e acrilonitrila do copolímero SAN foi determinada por análise elementar CHNS-O. Foi realizada a síntese do terpolímero MMA-GMA-EA e do copolímero MMA-EA. Posteriormente, foi caracterizada por titulação a porcentagem de GMA do terpolímero MMA-GMA-EA e também uma análise de degradabilidade térmica por análise termogravimétrica do MMA-GMA-EA.

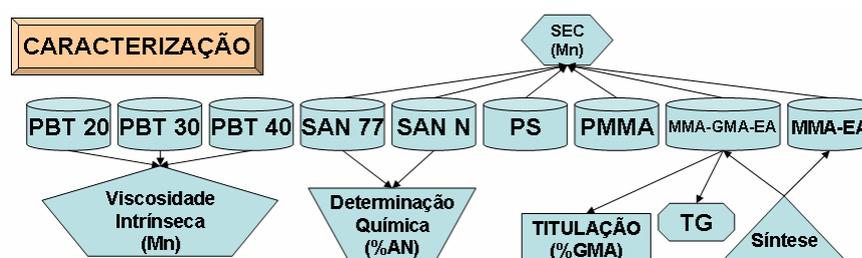


Figura 4.1. – Fluxograma representando a preparação e caracterizações químicas e moleculares dos polímeros utilizados

4.2.1 Determinação da massa molar numérica média

4.2.1.1 Por viscosimetria do polímero PBT

Devido às incertezas da metodologia de caracterização da massa molar do PBT utilizando-se a técnica de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) em alta temperatura, realizaram-se as medidas de massas molares numéricas médias dos polímeros PBT por viscosimetria de solução diluída.

A metodologia utilizada para a determinação da massa molar numérica média por viscosidade intrínseca para o PBT, utilizando-se um viscosímetro tipo Ubbelohde em uma mistura 60/40 (% em massa) de fenol/1,1,2,2-tetracloroetano como solvente é apresentada no Apêndice A.

A correlação entre as massas molares numéricas médias (\overline{M}_n) e as viscosidades intrínsecas foi obtida a partir da relação estudada e determinada por Borman para o PBT [93], dada pela equação a seguir:

$$[\eta] = 1,166 \times 10^{-4} \overline{M}_n^{0,871} \quad (4.1)$$

4.2.1.2 Por Cromatografia de exclusão por tamanho – SEC do SAN, MMA-GMA-EA, MMA-EA, PS e PMMA

Os materiais utilizados, SAN, MMA-GMA-EA, MMA-EA, PS e PMMA, foram caracterizados por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), através do fracionamento das cadeias poliméricas, com relação ao volume hidrodinâmico que cada uma delas ocupa em solução [94].

As amostras do terpolímero MMA-GMA-EA, dos copolímeros SAN e MMA-EA e dos polímeros PS e PMMA foram solubilizadas à temperatura ambiente em 4mL de tetrahidrofurano. Após 1 hora, elas foram filtradas em membranas com porosidade de 0,45 μ m e, em seguida, injetadas a 40°C em um volume de injeção de 100 μ L a uma vazão de 1mL/min na coluna de um

cromatógrafo da marca Waters, modelo 410, dotado de detector de índice de refração e de um conjunto de colunas de Ultrastyrigel (HR3, HR4, HR5E Waters). As curvas de calibração foram construídas com 12 padrões de poliestireno monodispersos da Shodex Standard.

4.2.2 Determinação da composição química do copolímero SAN

Utilizou-se de um equipamento da marca Fisons Instruments modelo EA 1108 CHNS-O, que determina a concentração de elementos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre da amostra de SAN em pó.

Pesaram-se três amostras de $\pm 1,2\text{mg}$ e determinou-se a concentração de nitrogênio do SAN. A massa molar do nitrogênio é 14g/mol , enquanto a massa molar do mero do poliácrlonitrila - PAN é 53g/mol , portanto na unidade monomérica do poliácrlonitrila temos $26,42\%$ de nitrogênio.

Através dos resultados da análise química elementar e utilizando-se da massa molar, calculou-se a porcentagem de acrlonitrila total, cujo procedimento é apresentado na Equação 4.2.

$$\% \text{ Acrilnitrila}_{SAN} = \frac{\% N \times 100}{26,42} \quad (4.2)$$

onde % N é o valor fornecido pela análise elementar.

4.2.3 Síntese do terpolímero MMA-GMA-EA e do copolímero MMA-EA

O terpolímero MMA-GMA-EA e o copolímero MMA-EA foram sintetizados através do processo em massa a partir dos monômeros metacrilato de metila (MMA), metacrilato de glicidila (GMA) e acrlato de etila (EA). O monômero metacrilato de metila (MMA) foi destilado sob vácuo, à temperatura de 35°C , e armazenado em vidros de cor âmbar. O monômero de

acrilato de etila (EA) e o monômero de metacrilato de glicidila (GMA) foram utilizados como fornecidos pelo fabricante. O iniciador de polimerização, 2-2-azobis(isobutironitrila) (AIBN), fornecido pela Bayer, foi purificado por recristalização em etanol absoluto (SYNTH).

As copolimerizações foram realizadas em alta conversão e os copolímeros formados são essencialmente aleatórios, pois a relação de reatividade entre os monômeros MMA e GMA é próxima ($r_{\text{MMA}}=0,80\pm 0,015$ e $r_{\text{GMA}}=0,70\pm 0,015$), interrompendo-se a reação a 80% de conversão dos monômeros. A proporção mássica de monômeros foi de 88% de MMA, 10% de GMA e 2% de EA, misturados com o iniciador em sacos de polipropileno, selados para que não houvesse vazamentos. Os sacos contendo as misturas foram, então, colocados em um banho com temperatura de $60 \pm 1^\circ\text{C}$ para polimerização, por 15 minutos.

Os copolímeros obtidos foram secados em estufa sob vácuo, a 60°C , durante 24 horas e moídos criogenicamente em almofariz e novamente secados em estufa de ar circulante a 50°C por 24 horas e, posteriormente, em estufa a vácuo, a 50°C , por mais 24 horas.

4.2.4 Caracterização dos copolímeros acrílicos MMA-GMA-EA

4.2.4.1 Análise termogravimétrica (TG) do terpolímero acrílico MMA-GMA-EA

Análise termogravimétrica é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura de uso [95].

As curvas de análises termogravimétricas foram obtidas através do equipamento da TA Instruments em um módulo termogravimétrico Hi-Res TGA

2950 acoplado a um analisador térmico TA2000, utilizando-se uma razão de aquecimento de 10°C/min e suporte de alumina. No intervalo de temperatura entre 20°C e 600°C, sendo o experimento realizado sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂) com vazão de gás da ordem de 50mL/min.

4.2.4.2 Determinação da concentração de grupos GMA no terpolímero acrílico MMA-GMA-EA

A determinação quantitativa do conteúdo de GMA incorporado durante a síntese do compatibilizante MMA-GMA-EA foi realizada através de titulação do grupo epóxi pelo método do ácido clorídrico em MEK e é apresentado no Apêndice B.

4.2.5 Análises reológicas

4.2.5.1 Análise realizada em baixas taxas de cisalhamento

4.2.5.1.1 Reometria rotacional de deformação controlada

As amostras em forma de grânulos foram previamente secadas em estufa a vácuo, por 12 horas, a 60°C.

A viscosidade a taxa zero (η_0) foi obtida por reometria rotacional, através de placas paralelas com diâmetro 25mm e distância entre si de 1mm, na temperatura de 240°C, num reômetro rotacional ARES da Rheometrics, em atmosfera de nitrogênio. Os valores de η_0 foram obtidos nos tempos equivalentes aos de ensaio de ruptura, e a retração das gotas nas medidas do cálculo da tensão interfacial da blenda PBT/SAN.

O fluxograma da Figura 4.2 apresenta a estratégia de medidas de tensão interfacial para as blendas binárias. O procedimento detalhado da

técnica de medida de tensão interfacial está apresentado no subtópico 4.2.6 a seguir.

Resumidamente, neste procedimento foram preparados filmes por prensagem a quente dos polímeros PBT e filamentos dos polímeros SAN, PS e PMMA. Posteriormente, os filamentos foram colocados entre filmes de PBT, formando um sanduíche, que foi observado em microscopia óptica de luz polarizada, realizando a aquisição das imagens no analisador Image-Pro Plus. A medida de viscosidade à taxa de cisalhamento zero foi avaliada para todos os polímeros, pois ela será utilizada no cálculo da tensão interfacial.

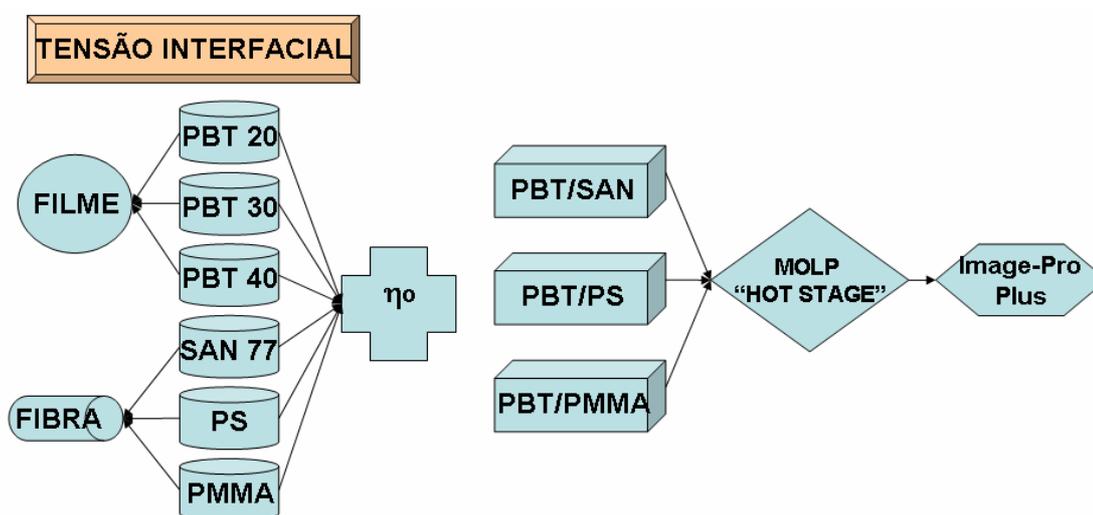


Figura 4.2. – Fluxograma das etapas representando o procedimento das medidas de tensão interfacial

4.2.5.1.2 Reometria rotacional de tensão controlada

4.2.5.1.2.1 Extrusão dos materiais

Os materiais foram pulverizados, secados em estufa a vácuo por 12 horas, a 60°C, pesados e misturados na forma de pó.

Como foi apresentado no fluxograma da Figura 4.3, realizaram-se as

misturas por extrusão dos polímeros e das blendas poliméricas apresentadas na Tabela 4.2, utilizando-se uma extrusora de bancada de rosca dupla co-rotacional ($L/D = 25$) da B&P Process Equipment and Systems modelo MP19-TC, cujo perfil de rosca é apresentada no Anexo A, em condições de processamento que foram determinadas de acordo com estudos realizados anteriormente por Hage e colaboradores [10, 16] em blendas PBT/ABS. Utilizou-se uma velocidade de rotação de rosca de 170 rpm e perfil de temperatura no canhão de extrusão de 220°C na zona de alimentação e 230°C nas zonas subseqüentes.

Após a extrusão dos polímeros e blendas poliméricas apresentadas na Tabela 4.2, os materiais foram pulverizados (em forma de pó) para aumentar a área interfacial de contato, e o diâmetro numérico médio foi quantificado através do analisador de imagem Image-Pro Plus 4.5.

Realizaram-se medidas de viscosidade complexa em função do tempo das composições apresentadas na Tabela 4.3 e o acompanhamento de fusão e/ou amolecimento dessas misturas em um estágio a quente Linkan, modelo THMS 600, acoplado em um microscópio óptico de luz polarizada da marca Leica, modelo DMRXP. Essas imagens visualizadas no microscópio óptico foram capturadas no analisador de imagem Image-Pro Plus.

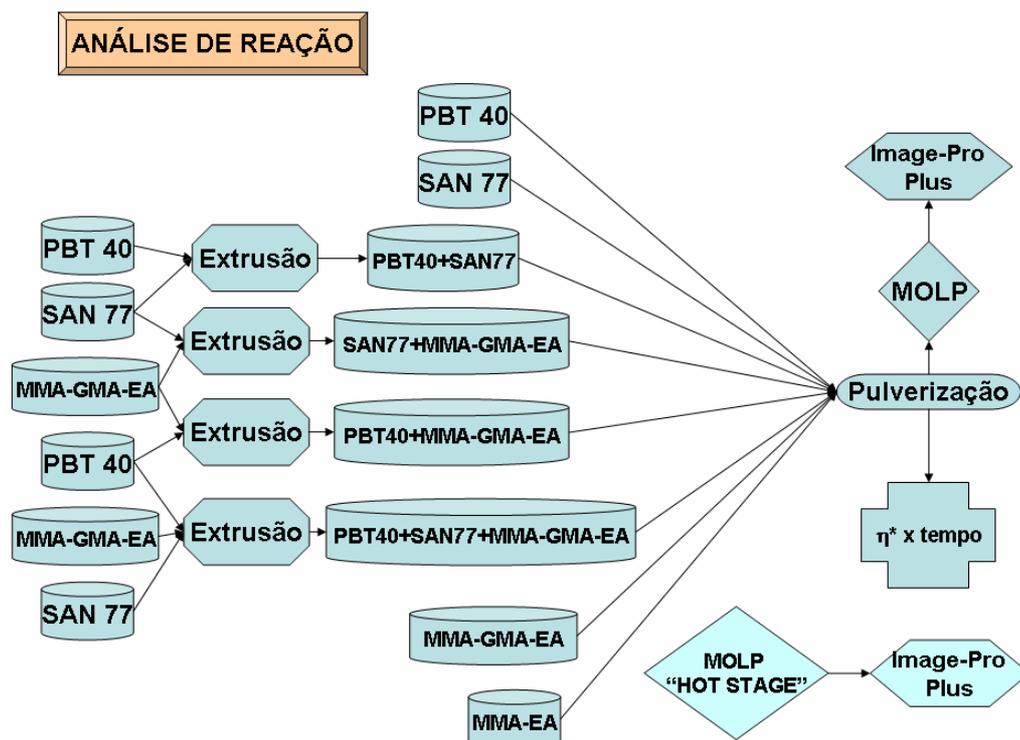


Figura 4.3. – Fluxograma das etapas representando o procedimento das medidas reológicas de reatividade realizadas a baixas taxas de cisalhamento no reômetro rotacional

As composições foram formuladas baseando-se em 100% da blenda binária PBT/SAN, sendo a porcentagem de compatibilizante MMA-GMA-EA incorporada como um componente adicional ao sistema da blenda PBT/SAN.

Tabela 4.2 - Materiais que foram extrudados

Material	Composição em massa (%)
PBT40	100
SAN77	100
PBT+MMA-GMA-EA	94,7+5,3
SAN+MMA-GMA-EA	94,7+5,3
PBT+SAN	90+10
PBT+SAN+MMA-GMA-EA	85,7+9,5+4,8

4.2.5.1.2.2 Reometria rotacional

As amostras extrudadas foram pulverizadas em forma de pó de granulometria fina, as quais foram quantificadas por meio do diâmetro médio das partículas. Utilizando-se um analisador de imagem Image-Pro Plus 4.5, foram tiradas fotomicrografias das partículas.

A partir das amostras extrudadas, que apresentam a mesma história térmica, foram preparadas formulações para as medidas dos parâmetros reológicos em reômetro rotacional SR-200 da Rheometrics de tensão controlada, em geometria de placas paralelas, com diâmetro 25mm e distância entre as placas de 1mm, à temperatura de 240°C, com uma tensão de 100Pa (como determinado pelo ensaio de regime de viscoelasticidade linear), e uma frequência de 1 Hz em função do tempo para os materiais apresentados na Tabela 4.3. A exceção foi para os sistemas composto de PBT+MMA-GMA-EA, que, devido à viscosidade mais elevada, utilizaram uma tensão de 1000Pa.

Tabela 4.3 - Composições utilizadas nos ensaios reológicos

#	Material	Composição em massa (%)
1	PBT40	100
2	SAN77	100
3	MMA-GMA-EA	100
4	MMA-EA	100
5	PBT/MMA-GMA-EA	100/5
6	PBT/MMA-EA	100/5
7	PBT+MMA-GMA-EA/PBT	90+5/10
8	SAN/MMA-GMA-EA	100/5
9	SAN/MMA-EA	100/5
10	SAN+MMA-GMA-EA/SAN	90+5/10
11	PBT/SAN	90/10
12	PBT+SAN	90+10
13	PBT+MMA-GMA-EA/SAN	90+5/10
14	PBT/SAN+MMA-GMA-EA	90/10+5
15	PBT/SAN/MMA-GMA-EA	90/10/5
16	PBT+SAN+MMA-GMA-EA	90+10+5

Observação: i) Símbolo “+” composição misturada previamente em extrusora;
 ii) Símbolo “/” composição misturada na forma de pó no reômetro.

4.2.5.2 Análise realizada através de reometria de torque

As blendas poliméricas PBT/SAN e PBT/SAN/MMA-GMA-EA, como foi apresentado no fluxograma da Figura 4.4, foram obtidas pela mistura no estado fundido em um reômetro de torque (Haake). Variou-se na blenda a porcentagem de fase dispersa, SAN, de 1, 2,5, 5, 7,5, 10, 20 e 30% em massa. A composição da blenda compatibilizada foi preparada com a retirada igualmente de 5% da fase matriz e da fase dispersa.

Utilizaram-se, no processamento da blenda velocidade de 50rpm,

temperatura de 240°C com 70% da câmara cheia, em um rotor apropriado para ensaios de blendas poliméricas, conhecido como “roller rotor” de médio a alto cisalhamento.

Após a mistura por 10 minutos, as amostras foram coletadas e imediatamente congeladas em nitrogênio líquido, com uma posterior análise por microscopia eletrônica de varredura. As fotomicrografias obtidas foram quantificadas utilizando-se um analisador de imagem Image-Pro Plus. A razão de viscosidade das blendas binárias foi calculada através da curva de viscosidade obtida em reômetro ARES e capilar.

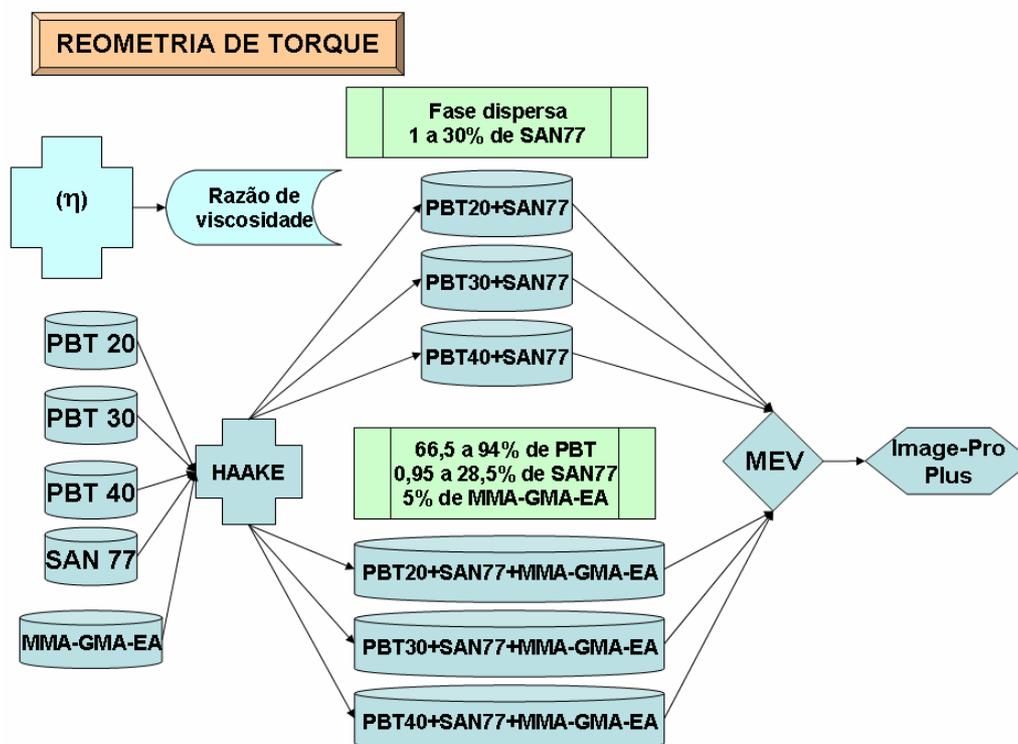


Figura 4.4. – Fluxograma do procedimento das medidas realizadas no reômetro de torque e posterior análise de morfologia

4.2.5.3 Análise em altas taxas de cisalhamento

A mistura da blenda polimérica PBT/SAN (80/20) foi realizada em uma

extrusora de rosca dupla co-rotacional ($L/D=25$) da B&P Process Equipment and Systems modelo MP19-TC, com perfil de rosca único. Entretanto, esse perfil de rosca apresenta elementos de condução e malaxagem, conforme foi mostrado no Anexo A, que podem provocar um nível de cisalhamento suficiente para produzir uma boa dispersão e homogeneização da fase dispersa na blenda PBT/SAN.

Como explicado anteriormente no subtópico 4.2.5.1.2.1, a condição de processamento por extrusão utilizada foi de 170rpm e o perfil de temperatura no canhão de extrusão de 220°C e 230°C nas zonas subseqüentes com base nos estudos previamente realizados por outros autores [10, 16].

O fluxograma da Figura 4.5 mostra o procedimento da estratégia de mistura, a análise em reometria a altas taxas de cisalhamento e a análise de morfologia das blendas PBT/SAN.

As blendas PBT20/SAN N e PBT40/SAN N foram misturadas na composição, em massa 80/20. Os polímeros puros PBT20, PBT40 e SAN N foram extrudados para manter a mesma história térmica das blendas misturadas por extrusão, pois os dados reológicos desses polímeros serão utilizados na análise microrreológica das blendas poliméricas.

As amostras obtidas com aumento das taxas de cisalhamento foram coletadas e congeladas em banho de gelo na saída de um reômetro capilar, Instron 4467, utilizando-se uma temperatura do barril de 240°C e um capilar longo ($L/D = 40$ e $D = 1,47\text{mm}$). Posteriormente, essas amostras foram fatiadas em ultramicrótomo e analisadas em microscópio eletrônico de transmissão.

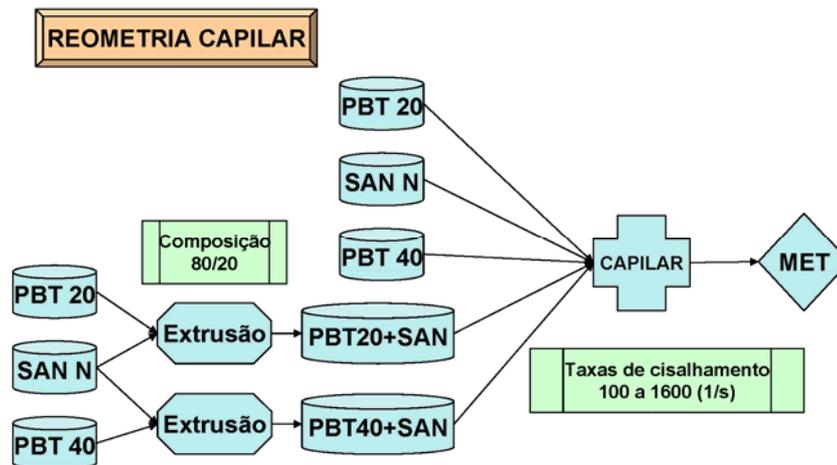


Figura 4.5. – Fluxograma do procedimento das medidas realizadas no reômetro capilar com variação da taxa de cisalhamento para posterior análise de morfologia

4.2.6 Determinação da tensão interfacial

Foram realizadas medidas de tensões interfaciais para as blends PBT/SAN, PBT/PS e PBT/PMMA. As amostras de PBT foram preparadas na forma de filmes por prensagem a quente, na temperatura de aproximadamente 240°C, a partir de granulados secados em estufa sob vácuo durante 12h a 60°C. Os filamentos de SAN, PS e PMMA foram preparados a partir do pó amolecido na temperatura de 220°C e estirados para produzir filamentos na espessura de aproximadamente 80-120µm de diâmetro. Estes filamentos foram colocados entre os filmes de PBT. O sanduíche foi depositado entre lamínulas de vidro e o conjunto aquecido até a temperatura de 240°C numa placa quente da marca Linkan modelo THMS600. A região de aquecimento foi envolvida em atmosfera de nitrogênio para minimizar a degradação térmica sob oxidação dos polímeros. A ruptura do filamento e retração da gota como se observou na Figura 4.6, foi acompanhada num microscópio óptico de luz transmitida da marca Leica modelo DMRXP, e as imagens adquiridas por um programa de aquisição de imagens no Image-Pro Plus 4.5, com posterior cálculo da razão

de aspecto da gota em função do tempo.

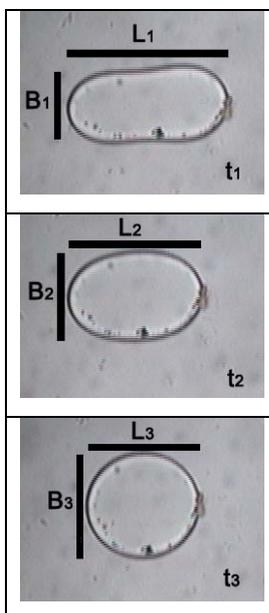


Figura 4.6. – Modelo de seqüência de retração da gota com a variação dos semi-eixos L_i e B_i em em função do tempo (t_i)

4.2.7 Caracterização morfológica

Em microscópio óptico (acoplado a uma placa quente e uma câmara CCD) foram realizados os estudos das medidas de cinética e da ordem de mistura dos materiais na blenda das partículas dos polímeros sem e com a utilização de um agente de compatibilização interfacial.

Em microscópio eletrônico de varredura, foram realizados os estudos de mistura e supressão de coalescência em função da variação da razão de viscosidade, da composição e da adição de um agente compatibilizante interfacial para as blends PBT/SAN, misturadas previamente em reômetro de torque Haake.

Em microscópio eletrônico de transmissão, realizou-se um estudo qualitativo do desenvolvimento morfológico da blenda PBT/SAN em função da razão de viscosidade, sob altas taxas de cisalhamento e composição.

4.2.7.1 Por microscopia óptica (MOLP)

Um estudo da simulação do comportamento dos grânulos durante a etapa de fusão ou amolecimento foi realizado em um microscópio ótico com luz polarizada marca Leica modelo DMRXP acoplado a um estágio a quente, marca Linkan modelo THMS 600. Utilizou-se o analisador Image-Pro Plus 4.5 para o acompanhamento do desenvolvimento das mudanças de forma dos sistemas.

O aquecimento das amostras foi de 50°C/min da temperatura ambiente até a temperatura de 150°C. De 150°C a 240°C, utilizou-se um aquecimento de 10°C/min, e no final foi mantida a temperatura de 240°C por 6 minutos antes da etapa de resfriamento da amostra. Durante a etapa apresentada na Figura 4.7, o desenvolvimento das mudanças de forma foi acompanhado utilizando-se de uma câmara CCD, com captura de imagem de 10 em 10 segundos.

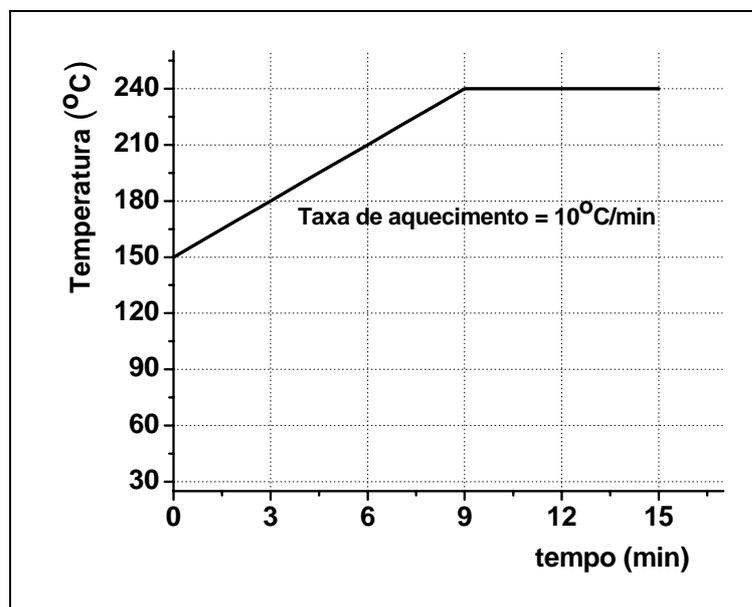


Figura 4.7. – Relação entre tempo e temperatura do ensaio da simulação do desenvolvimento de forma das amostras

4.2.7.2 Por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras das blendas PBT/SAN e das blendas PBT/SAN/MMA-GMA-EA foram misturadas no reômetro Haake, coletadas e imediatamente congeladas em nitrogênio líquido. Posteriormente, elas foram crio-fraturadas e submersas em THF [96] por 15 minutos para extração da fase dispersa SAN. Foram coladas em suporte específico para MEV, e recobertas com ouro. As morfologias foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (Philips XL – 30FEG), e as fotomicrografias foram gravadas para análises morfológicas.

4.2.7.3 Por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As amostras das blendas PBT/SAN foram coletadas na saída do reômetro capilar e colocadas dentro de um recipiente térmico em gelo para congelar a morfologia. A redução de área transversal da amostra (“trimming”) e o dimensionamento da ponta da amostra a ser ultramicrotomada em forma trapezoidal foram realizados para proporcionar uma melhor distribuição de tensão no corte de filmes, com área superficial de aproximadamente $1,0 \text{ mm}^2$.

Realizaram-se os cortes das amostras em um ultramicrotomo da marca RMC modelo MT –7000 e em um outro da marca Leica, modelo Reichert Ultracut S, usando-se uma faca de diamante da marca Diatome tipo CryoHisto 45°, com a temperatura de corte de -60°C resfriada com nitrogênio líquido, para evitar a deformação da microestrutura original, com velocidade de corte de $0,1 \text{ mm/s}$ e espessura de corte de 30 nm .

A Figura 4.8 mostra um modelo esquemático da posição de corte das amostras para microscopia eletrônica de transmissão das blendas PBT/SAN extrudadas no reômetro capilar. Devido à posição de corte (a face de corte das amostras é paralela à direção do fluxo de extrusão), as amostras foram previamente embutidas em resina epóxi para um posterior corte pela técnica de

crio-ultramicrotomia.

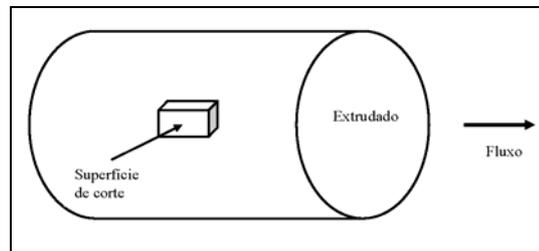


Figura 4.8. – Face de corte das amostras para MET das blendas PBT/SAN extrudadas no reômetro capilar

As amostras crio-ultramicrotomadas foram colocadas sobre o vapor de tetróxido de rutênio (RuO_4) por 4 horas e, posteriormente, observados em um microscópio eletrônico de transmissão, um equipamento da Philips modelo CM120, com uma tensão de 120 kV. Os aumentos para todas as blendas poliméricas em análise foram padronizados.

4.2.7.4 Análises de imagens

As fotomicrografias das partículas das blendas PBT/SAN e PBT/SAN/MMA-GMA-EA foram obtidas por microscopia óptica (MOLP) com estágio a quente e por microscopia eletrônica de varredura (Philips XL – 30FEG). As fotomicrografias foram analisadas utilizando-se um software Image-Pro Plus, versão 4.5, da marca Media Cybernetics. Também se testou um analisador de imagem livre para comparação e contraprova dos resultados das análises quantitativas, o Image J 1.33u, através do qual mediram-se as áreas das partículas e o diâmetro equivalente de cada partícula. Para uma determinação quantitativa da correlação do diâmetro, mediram-se em torno de 300 partículas de cada composição [97, 98].

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações dos materiais principais utilizados neste trabalho: três tipos de polímeros PBT com massas molares diferentes, dois copolímeros SAN (SAN77 e SAN N) e um agente de compatibilização interfacial MMA-GMA-EA.

Os materiais secundários, os polímeros e copolímero, PS, PMMA e MMA-EA, foram utilizados para realizar estudos complementares. Tais estudos foram em função da mudança de tensão interfacial da blenda PBT/SAN com variação da porcentagem de AN do copolímero SAN, com o uso do polímero PS (sem o componente monomérico acrilonitrila) no sistema PBT/PS, assim como da tensão interfacial em função da fase majoritária MMA do compatibilizante MMA-GMA-EA, utilizando-se o polímero PMMA no estudo da interface PBT/PMMA.

O copolímero MMA-EA (sem o componente monomérico GMA) foi utilizado na análise da influência e eficiência de compatibilização do terpolímero MMA-GMA-EA em estudos do comportamento reológico.

Finalizando-se os resultados, serão apresentados os estudos de microrreologia das blends PBT/SAN e PBT/SAN/MMA-GMA-EA. Utilizaram-se nesta etapa os reômetros a baixas taxas de cisalhamento de tensão e de deformação controlada, um reômetro de torque e um reômetro a altas taxas de cisalhamento. As análises morfológicas foram realizadas utilizando-se um microscópio óptico (MOLP) adaptado com um estágio a quente, um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e um microscópio eletrônico de transmissão (MET).

5.1 Caracterização dos materiais utilizados

A Tabela 5.1 mostra os resultados das medidas de massa molar numérica média, \overline{M}_n , e da massa molar ponderal média, \overline{M}_w , dos polímeros

utilizados neste trabalho, nas condições do material recebido assim como, após um tratamento térmico, nas mesmas condições de tempo que foram utilizadas nas análises de medidas de tensão interfacial.

As porcentagens em massa do estireno e acrilonitrila nos copolímeros SAN foram medidas através de análise elementar CHNS-O, que determinou a porcentagem de nitrogênio das amostras e, desta forma, foi possível determinar o conteúdo de acrilonitrila presente, em torno de 25% e 21,4%, respectivamente para as amostras SAN77 e SAN N.

Tabela 5.1 - Massas molares numéricas médias utilizadas neste trabalho

Polímeros	\overline{M}_n (g / mol)	\overline{M}_n (g / mol), depois do tratamento térmico a 240°C (tempo)
PBT 20 (Valox 195)	21300 ± 2400 ^{(*)1}	24300 ± 2700 (15 min)
PBT 30 (Valox 325)	33600 ± 3800 ^{(*)1}	30100 ± 3400 (30 min)
PBT 40 (Valox 315)	41700 ± 4600 ^{(*)1}	40900 ± 4600 (50 min)
SAN 77 (CN77E) (75%S ^{(*)4} / 25%AN ^{(*)3})	46900 ^{(*)2} (\overline{M}_w = 109300) Polidispersividade = 2,33	41500 ^{(*)2} (15 min) 41000 ^{(*)2} (30 min)
SAN N (Nitriflex) (79%S ^{(*)4} / 21%AN ^{(*)3})	69300 ^{(*)2} (\overline{M}_w = 157100) Polidispersividade = 2,27	-
MMA-GMA-EA (88%MMA/10%GMA/2%EA) ^{(*)5} (11%GMA) ^{(*)6}	20900 ^{(*)2} (\overline{M}_w = 81000) Polidispersividade = 3,88	-
MMA-EA	14300 ^{(*)2} (\overline{M}_w = 32600) Polidispersividade = 2,27	-
PS (Polystyrol 168N)	231200 ^{(*)2} (\overline{M}_w = 392600) Polidispersividade = 1,70	189200 ^{(*)2} (15 min) 187400 ^{(*)2} (30 min)
PMMA (Resarbras)	70400 ^{(*)2} (\overline{M}_w = 100200) Polidispersividade = 1,42	68300 ^{(*)2} (15 min) 64700 ^{(*)2} (30 min)

^{(*)1} Através de viscosimetria de solução diluída; ^{(*)2} Através de SEC (GPC); ^{(*)3}

Através de análise elementar; ^{(*)4} Por exclusão; ^{(*)5} Teórico; ^{(*)6} Por titulação.

As porcentagens de MMA, GMA e EA do terpolímero MMA-GMA-EA apresentadas são as porcentagens em massa nominal adicionadas na síntese do terpolímero. Entretanto, foi verificado por titulação que o terpolímero MMA-GMA-EA apresenta 11% de GMA.

Segundo o mapa de miscibilidade teórico-experimental apresentada por Gan e Paul [91] para a temperatura de 100°C, se o copolímero SAN tiver um teor de AN na faixa de mais ou menos entre 10 e 35% em massa, este provavelmente estará dentro da janela de miscibilidade, dependendo da porcentagem de GMA no copolímero MMA-GMA. A miscibilidade do copolímero SAN em função do teor de EA provavelmente ocorrerá, segundo Chu e Paul [92], se o teor de AN apresentar-se na faixa entre acima de 11% e um pouco abaixo de 32% para uma formulação contendo 2% em massa de EA, à temperatura de 120°C. Entretanto, à temperatura de 240°C, provavelmente essa janela de miscibilidade se tornará maior e, desta forma, caso as composições utilizadas estejam dentro das condições dos mapas de miscibilidade, pode-se garantir que os sistemas poliméricos utilizados são miscíveis.

Verifica-se, na Tabela 5.1, que os polímeros PBT30, PBT40, PS, PMMA e SAN77 apresentam uma queda da massa molar em função do tempo e temperatura gerada pelo tratamento térmico. Entretanto, o PBT20 apresentou um comportamento inverso, possivelmente, devido à baixa massa molar deste PBT, que, ao invés de propagar a quebra das cadeias, são conduzidos a uma continuação da reação de aumento de massa molar por pós-polimerização.

Mantovani [16] determinou quantitativamente os grupos carboxílicos finais de cadeia do PBT40 por meio de titulação usando o método desenvolvido por Pohl, encontrando um valor de $80 \pm 2,1$ meq/Kg de grupos carboxílicos. A determinação quantitativa dos grupos carboxílicos finais de cadeia do PBT é importante em função dos indícios de reatividade com os grupos epóxi encontrados no agente de compatibilização interfacial, ou seja, o copolímero MMA-GMA-EA.

Também determinou a presença de resíduos de catalisador de titânio utilizando análises quantitativas por espectrofotometria de absorção atômica

com atomização em chama e verificou que existe na ordem de 130 ± 10 ppm na amostra de PBT40, como apresentado na Tabela 5.2. Ele verificou, ainda, que os mesmos resíduos estão presentes também no PBT20 e PBT30.

Os dados de resíduos de catalisador de titânio são importantes no estudo do comportamento reológicos devido às possíveis reações que induzem à degradação térmica dos sistemas, levando à diminuição da viscosidade das blendas estudadas [99].

Tabela 5.2 – Resultados das análises de absorção atômica de resíduos metálicos no PBT40 [16]

Elemento	$\mu\text{g/g}$ (ppm)
Mn	< 0,2
Zn	0,3
Cu	< 0,2
Fe	< 0,5
Ni	< 0,2
Cd	ND
Sb	ND
Ag	< 0,2
Sn	ND
Al	1
Ti	$130 \pm 10^{(*)}$

ND = não detectado; ^(*) média de três análises $\pm 95\%$ de intervalo de confiança.

A Figura 5.1 apresenta um modelo esquemático da estratégia de mistura e compatibilização da blenda PBT/SAN, apresentando a imiscibilidade, entre a matriz de PBT com domínios de fase dispersa contendo o copolímero SAN e o agente de compatibilização interfacial MMA-GMA-EA. O copolímero SAN e o terpolímero MMA-GMA-EA é miscível dependendo da composição do SAN e do MMA-GMA-EA. O MMA-GMA-EA se localiza entre o polímero PBT e o copolímero SAN devido à sua funcionalidade reativa gerada pelo grupo epóxi

com os grupos carboxílicos e hidroxílicos dos finais de cadeias do PBT.

A adição desse compatibilizante interfacial pode conduzir a um decréscimo significativo na tensão interfacial, provocando uma redução no tamanho das partículas dos domínios de fases dispersas de SAN e até a supressão da coalescência dessas partículas.

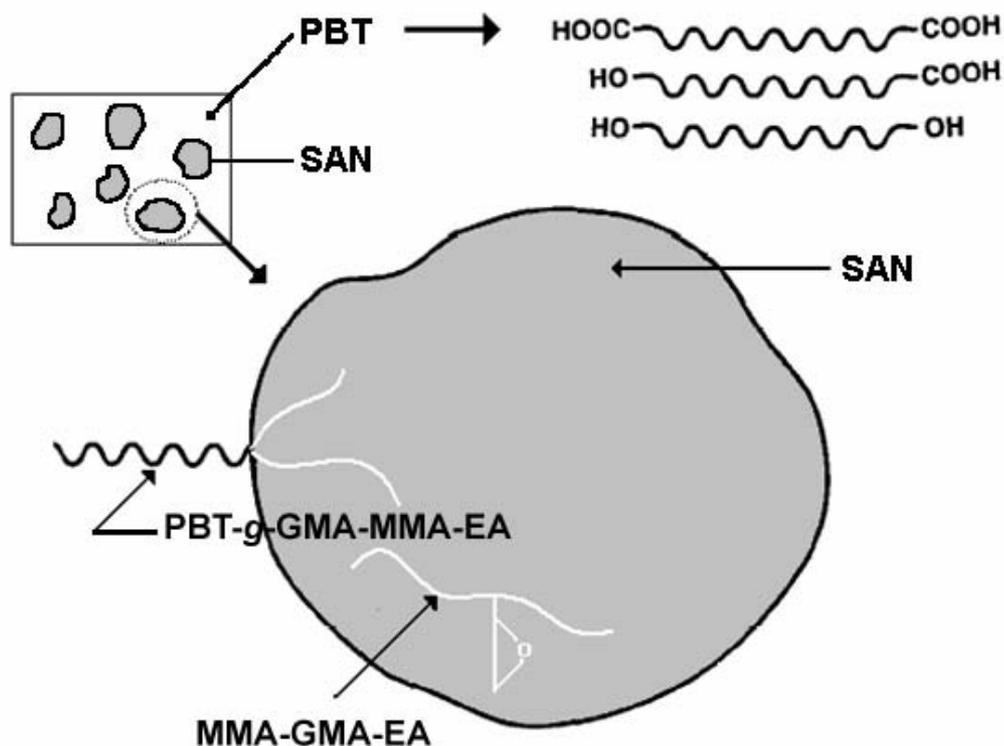


Figura 5.1 - Modelo esquemático da blenda PBT/SAN/MMA-GMA-EA

5.1.1 Características reológicas dos materiais utilizados

A Tabela 5.3 mostra os resultados obtidos de viscosidade à taxa de cisalhamento zero (η_0) e da razão de viscosidade (p) entre os vários polímeros de PBT com o copolímero SAN e com os polímeros PS e PMMA, que são utilizados nos cálculos das medidas de tensão interfacial. As viscosidades à taxa de cisalhamento zero foram determinadas utilizando-se o modelo de

Carreau em diferentes tempos de permanência, na temperatura de ensaio em reômetro de placas paralelas a 240°C. Os tempos de medidas de viscosidade à taxa de cisalhamento zero foram tomadas em função do tempo de início da retração da gota para cálculo da medida de tensão interfacial.

Pode-se verificar que os polímeros apresentam uma maior ou menor intensidade à queda de viscosidade em função do tempo de permanência na temperatura de ensaio, mesmo em atmosfera não-oxidante, com a utilização de atmosfera de nitrogênio. A exceção é o PBT20, que apresenta um aumento na viscosidade ao longo do tempo cujos resultados corroboram as medidas de massa molar apresentadas na Tabela 5.1. Deve ser mencionado que este tipo de PBT possui massa molar média relativamente baixa, como observado, pela sua baixa viscosidade. O tratamento térmico deste PBT em atmosfera livre de água pode provocar reações de pós-condensação proporcionando aumento na sua massa molar.

A influência do tempo na viscosidade depende dos tipos de polímeros utilizados, que conduzem a diferentes razões de viscosidade (η) e influenciam nas medidas e cálculos de diminuição e coalescência das partículas, assim como nos cálculos de tensão interfacial.

As razões de viscosidade foram realizadas em função do tempo de rompimento da fibra inserida dentro do filme através da instabilidade e quebra em gotas dispersas durante o ensaio de tensão interfacial. O tempo de rompimento da fibra não é somente devido ao efeito da viscosidade da matriz e da fibra, mas em função do diâmetro inicial da fibra antes do início do ensaio.

Tabela 5.3 - Viscosidade a taxa zero (η_0) e da razão de viscosidade (ρ)

Polímeros	η_0 (Pa.s) a t = 0 min	η_0 (Pa.s) a t = 15min	η_0 (Pa.s) a t = 30min	η_0 (Pa.s) a t = 50min
SAN77	566 ± 17	528 ± 16	526 ± 16	504 ± 15
PS	4293 ± 129	3642 ± 109	3545 ± 106	-
PMMA	1055 ± 32	1041 ± 31	870 ± 26	-
PBT20	79 ± 2	97 ± 3	101 ± 3	-
PBT30	489 ± 15	454 ± 14	449 ± 13	-
PBT40	1030 ± 31	958 ± 29	786 ± 24	670 ± 20
$\rho = \eta_{\text{SAN}}/\eta_{\text{PBT}}$	7,2 (SAN/PBT20) 1,2 (SAN/PBT30) 0,5 (SAN/PBT40)	5,4 (SAN/PBT20)	1,2 (SAN/PBT30)	0,8 (SAN/PBT40)
$\rho = \eta_{\text{PS}}/\eta_{\text{PBT}}$	54,3 (PS/PBT20) 8,8 (PS/PBT30) 4,2 (PS/PBT40)	8,0 (PS/PBT30)	35,1 (PS/PBT20) 4,5 (PS/PBT40)	-
$\rho = \eta_{\text{PMMA}}/\eta_{\text{PBT}}$	13,3 (PMMA/PBT20) 2,2 (PMMA/PBT30) 1,0 (PMMA/PBT40)	2,1 (PMMA/PBT30)	8,6 (PMMA/PBT20) 1,1 (PMMA/PBT40)	-

5.1.2 Características físico-químicas dos materiais utilizados

A tensão superficial do PBT, SAN, PS e PMMA à temperatura de 240°C foi calculada utilizando-se dos valores de tensão superficial a 20°C e da variação da tensão superficial em função da temperatura ($-dv/dT$) citadas por Wu [78]. Entretanto, para o PBT foram utilizados os dados do poli(isoftalato de butileno), devido à semelhança química estrutural, como apresentada na Figura 5.2 e na Figura 2.10, e por não terem sido encontrados dados referentes ao

poli(tereftalato de butileno) nas literaturas pesquisadas.

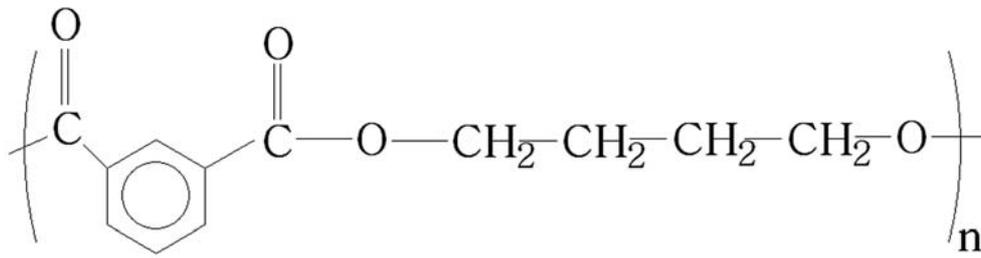


Figura 5.2. – Estrutura química da unidade repetitiva do poli(isoftalato de butileno)

A tensão superficial a 20°C para o SAN com 25% de acrilonitrila foi calculada através do ajuste linear dos dados de tensão superficial em função da porcentagem de acrilonitrila apresentada por Wu [78] na Figura 5.3. Os dados na literatura não apresentavam resultados de medidas de tensão superficial para a composição do SAN com 25% de acrilonitrila; utilizou-se do ajuste linear para quantificar o valor da tensão superficial.

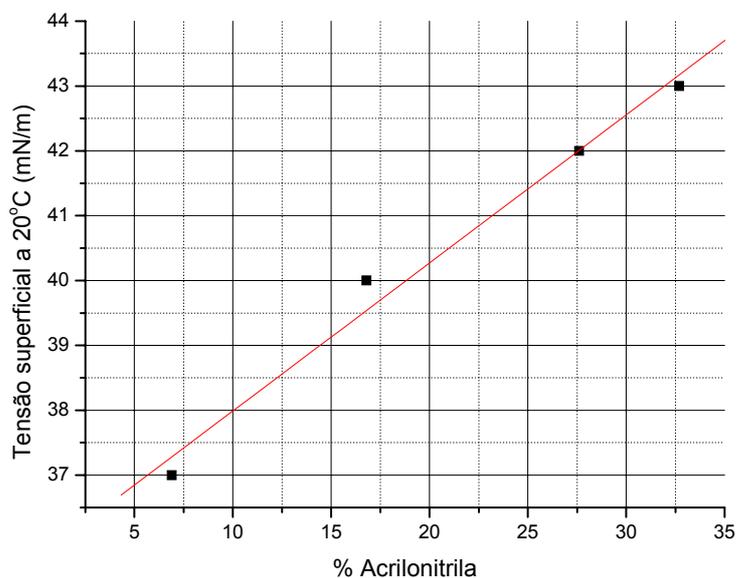


Figura 5.3 - Tensão superficial do SAN em função da porcentagem de acrilonitrila a 20°C

As densidades (ρ) do copolímero SAN e dos polímeros PBT, PS e

PMMA apresentadas na Tabela 5.4 foram obtidas do banco de dados de materiais do software Moldflow MPI 5.1 da curva de volume específico em função da temperatura.

Devido às dificuldades encontradas em calcular o valor de tensão superficial do SAN a 240°C, e, verificando-se na literatura que os valores de $(-dv/dT)$ para a maioria dos polímeros se encontram entre 0.06 e 0.08, foram utilizados estes valores como base de cálculo para os valores de tensão superficial para o copolímero SAN apresentados na Tabela 5.4.

A polaridade χ^p para o PBT, PS e PMMA foi retirada de Wu [78], enquanto que a do copolímero SAN foi calculada através da densidade de energia coesiva, utilizando-se das equações:

$$\delta d_{SAN} = \frac{\sum F_{di}}{V_{molar, 240^\circ C}} = 9,37 J^{1/2}/cm^{3/2}$$

$$\delta p_{SAN} = \frac{\sqrt{\sum_i F_{pi}^2}}{V_{molar, 240^\circ C}} = 3,42 J^{1/2}/cm^{3/2}$$

$$\delta h_{SAN} = \sqrt{\frac{\sum_i E_{hi}}{V_{molar, 240^\circ C}}} = 1,96 J^{1/2}/cm^{3/2}$$

$$\delta t^2 = \delta d^2 + \delta p^2 + \delta h^2 = 103,32 J/cm^3$$

$$\chi_{SAN}^d = \left(\frac{\delta d}{\delta t} \right)^2 = 0,85 \Rightarrow \chi_{SAN}^p = 1 - \chi_{SAN}^d \Rightarrow \boxed{\chi_{SAN}^p = 0,15}$$

Através dos valores da polaridade χ^p e utilizando-se da equação 2.40 realizaram-se os cálculos dos valores de tensão superficial dispersiva (v^d) e polar (v^p) para os polímeros PBT, SAN, PS e PMMA apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Densidades e tensões superficiais do PBT, SAN, PS e PMMA

	$\rho(25^{\circ}\text{C})$ (g/cm ³)	$\rho(240^{\circ}\text{C})$ (g/cm ³)	$\nu(20^{\circ}\text{C})$ (mN/m)	$-\text{d}\nu/\text{d}T$ (mN/mK)	$\nu(240^{\circ}\text{C})$ (mN/m)	χ^p	$\nu^d(240^{\circ}\text{C})$ (mN/m)	$\nu^p(240^{\circ}\text{C})$ (mN/m)
PBT	1.31	1.05	47.8	0.080	30.2	0.27	22,05	8,15
SAN	1.06	0.96	41.5	0,06 0,07 0,08	28,3 26,1 23,9	0.15	4,25 3,92 3,59	24,05 22,18 20,31
PS	1,05	0,94	40,7	0,072	24,86	0,17	20,68	4,18
PMMA	1,19	1,07	41,1	0,076	24,38	0,28	17,53	6,85

5.2 Determinação da tensão interfacial para os sistemas PBT/SAN, PBT/PS e PBT/PMMA

Na determinação da tensão interfacial utilizando o método de retração de gotas desenvolvido por Mo et al. [81], é necessária a obtenção de algumas propriedades intrínsecas dos materiais, tais como: a viscosidade na taxa de cisalhamento zero (η_0) da matriz, a razão de viscosidade na temperatura e o tempo do início da instabilidade e retração da gota, os quais foram determinados nos subtópicos 5.1.1 e 5.1.2.

5.2.1 Análise da tensão interfacial em blendas binárias PBT/SAN

A Figura 5.4 mostra o filamento de SAN inicialmente inserido dentro da matriz de PBT40 com a subsequente quebra do filamento e retração da gota de SAN. A captura das imagens teve início com a retração da gota em 45 minutos, à temperatura de 240°C, para o sistema PBT40/SAN. Utilizou-se um tempo de captura de imagem de 30 segundos entre as imagens, que foi programado no analisador de imagem, após testes de tempos necessários para se obter resultados satisfatórios, os quais dependem do desenvolvimento da

instabilidade e rompimento em gotas dispersas.

As evoluções da retração das gotas elipsoidais foram capturadas utilizando-se o software de imagem que realiza a captura de imagem em função do tempo. Essas imagens, como as apresentadas nas Figuras 5.4, foram utilizadas para quantificar as dimensões de variação do semi-eixo L e do semi-eixo B, que são as variáveis utilizadas para o cálculo da tensão interfacial.

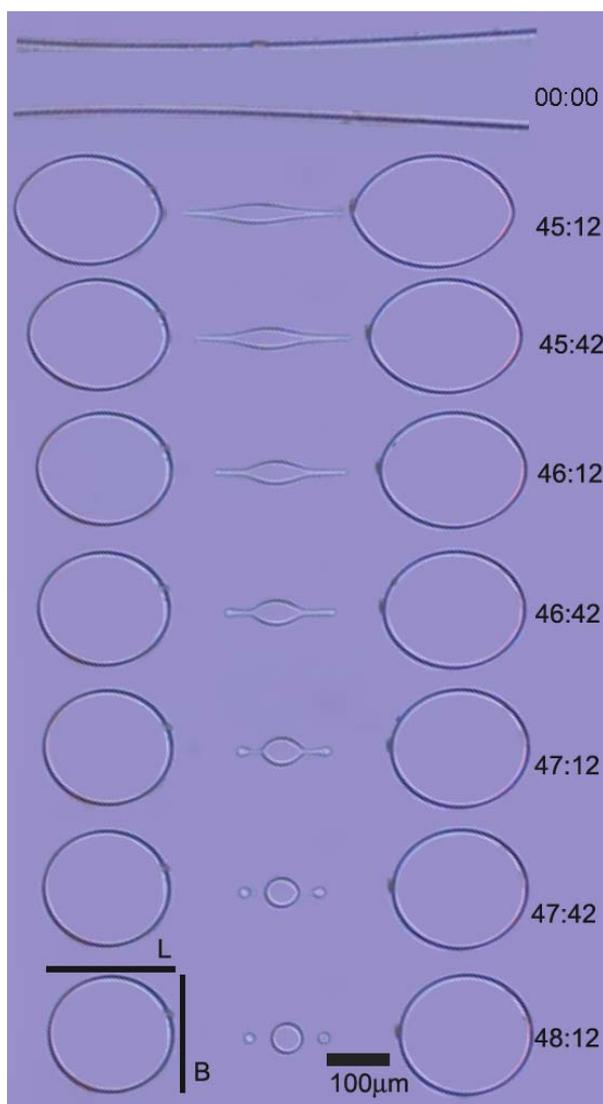


Figura 5.4 - Seqüência de ruptura das fibras e retração das gotas de SAN na matriz de PBT 40, depois de 45 minutos, à temperatura de 240°C

Os ensaios foram realizados em triplicatas, como pode ser visto no

exemplo da Figura 5.5 para o sistema PBT40/SAN. Neste caso, verifica-se que, apesar de ocorrerem diferenças nas medidas dos eixos longos e curtos dos elipsóides analisados em função do raio da gota final de 50, 95 e 102 μm , as funções lineares apresentam-se paralelas, apresentando, portanto, valores de tensão interfacial muito próximos, independentemente do diâmetro da fibra, nas dimensões utilizadas.

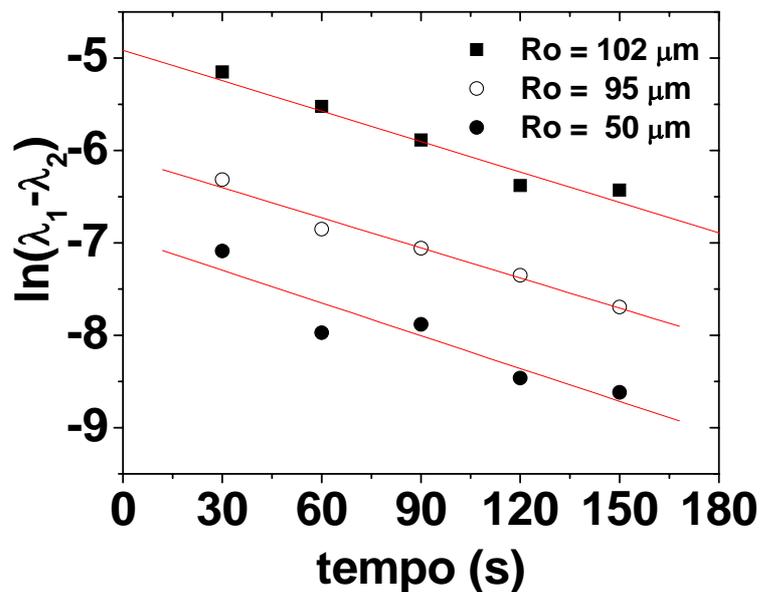


Figura 5.5 - Exemplo de taxa de retração das gotas de SAN na blenda PBT40/SAN

onde R_0 é o raio da gota no equilíbrio, λ_1 é igual ao semi-eixo maior da gota ao quadrado L^2 , e λ_2 é igual ao semi-eixo menor da gota ao quadrado B^2 .

5.2.2 Análise da tensão interfacial em blendas binárias PBT/PS e PBT/PMMA

Os mesmos procedimentos de captura de imagem e medidas realizadas no sistema PBT/SAN foram realizados para os sistemas PBT/PS e PBT/PMMA apresentados na Figura 5.6, mostrando as etapas de instabilidade e

rompimento das fibrilas de PS e PMMA em gotas dispersa na matriz de PBT em função do tempo.

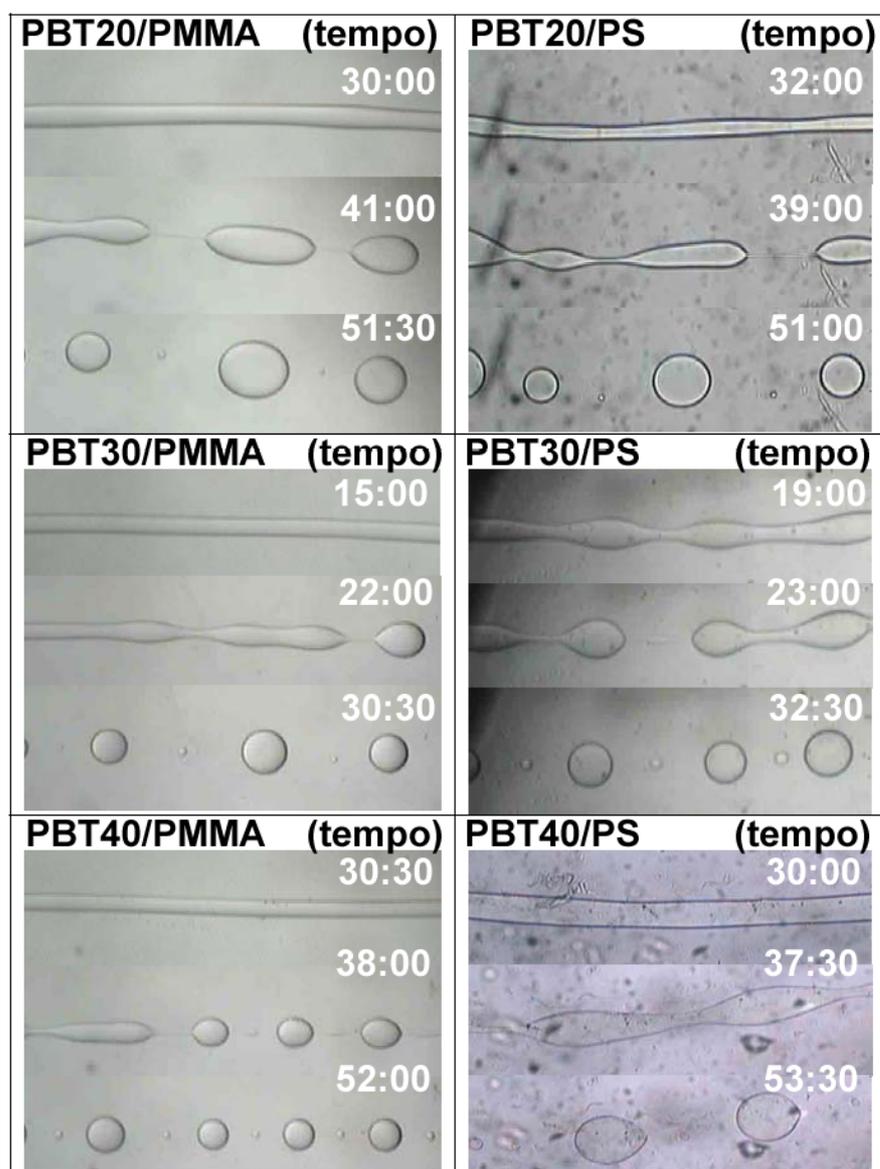


Figura 5.6 - Seqüência de ruptura das fibrilas e de retração das gotas de PMMA e PS na matriz de PBT, à temperatura de 240°C

5.2.3 Resultados de tensão interfacial experimental e teórico das blendas PBT/SAN, PBT/PS e PBT/PMMA

A Tabela 5.5 apresenta os resultados das medidas experimentais e cálculos teóricos da tensão interfacial. Utilizando-se da equação 2.56, foram calculados os valores de tensões interfaciais experimentais das blendas poliméricas imiscíveis PBT/SAN, PBT/PS e PBT/PMMA, em função da variação da massa molar da matriz PBT. Os cálculos teóricos de tensão interfacial foram realizados utilizando-se as equações 2.37 e 2.38, respectivamente da equação da média harmônica e média geométrica.

Tabela 5.5 - Valores experimentais e teóricos de tensão interfacial das blendas PBT/SAN, PBT/PS e PBT/PMMA

γ_{12} (mN/m)	Experimental	Teórico (média harmônica)	Teórico (média geométrica)
PBT20/SAN	$0,57 \pm 0,02$	1,32 (-dv/dT _{SAN} =0,06)	0,67 (-dv/dT _{SAN} =0,06)
PBT30/SAN	$0,87 \pm 0,28$	1,49 (-dv/dT _{SAN} =0,07)	0,77 (-dv/dT _{SAN} =0,07)
PBT40/SAN	$1,06 \pm 0,01$	1,85 (-dv/dT _{SAN} =0,08)	0,96 (-dv/dT _{SAN} =0,08)
PBT20/PS	$1,23 \pm 0,13$	1,32	0,68
PBT30/PS	$4,42 \pm 0,07$		
PBT40/PS	$4,68 \pm 0,08$		
PBT20/PMMA	$0,61 \pm 0,20$	0,63	0,32
PBT30/PMMA	$1,39 \pm 0,05$		
PBT40/PMMA	$1,41 \pm 0,06$		

Pode-se observar que os valores experimentais e teóricos da tensão interfacial são muito similares quando a análise é feita em função da faixa de tensão interfacial encontradas para materiais poliméricos na literatura [78]. Apesar de as equações teóricas de cálculos de tensão interfacial serem bastante usuais, não existe nenhum fundamento teórico para sua validação. Mas, quando não existem outros dados para comparação com os resultados experimentais, esses cálculos teóricos podem fornecer uma indicação da

eficiência do método.

Assim como no trabalho desenvolvido por Wu [70], os valores experimentais encontram-se geralmente próximos das médias harmônica e geométrica. A similaridade de valores é coerente, pois os cálculos teóricos são baseados em unidades monoméricas. Assim, quanto menor a massa molar dos polímeros envolvidos melhor é a aproximação dos resultados. Deste modo, verifica-se que as blendas que utilizaram o PBT20 apresentaram uma maior aproximação com os resultados teóricos.

Verificou-se, na Tabela 5.5, que o aumento da variação da tensão superficial em função da temperatura para o copolímero SAN ($-dv/dT_{SAN}$), de 0.06 para 0.08, não apresentou mudanças significativas das tensões interfaciais calculadas através da média harmônica e média geométrica.

Observou-se, em todos os sistemas estudados, que a tensão interfacial eleva com o aumento da massa molar do PBT. O mesmo foi verificado nos trabalhos desenvolvidos por Kamal [100] com a blenda PP/PS onde a tensão interfacial elevava com o aumento da massa molar até um determinado valor, apresentando uma posterior estabilização.

Nos trabalhos desenvolvidos com a blenda PBT/PS por Bu e He [04] à temperatura de 250°C, eles optaram por utilizar a equação média harmônica para determinar a tensão interfacial para o sistema PBT/PS, tendo um resultado de 1,29mN/m, que apresenta a mesma ordem de grandeza que os obtidos em nossos resultados.

Son [77] variou a composição de estireno e acrilonitrila do copolímero SAN e mediu a tensão interfacial na blenda PA6/SAN através do método do rompimento de fibrilas (*“breaking threads”*). Ele verificou uma redução da tensão interfacial com o aumento da porcentagem de acrilonitrila no copolímero SAN e que os resultados experimentais são sempre maiores do que os valores encontrados através das equações empíricas.

Son e Yoon [84] realizaram medidas de tensão interfacial para a blenda PA6/SAN variando a porcentagem de acrilonitrila de 24 a 41% com a utilização comparativa dos métodos de retração de gotas deformadas e do rompimento de fibrilas. Eles observaram que os resultados obtidos através do método de

rompimento das fibrilas apresentavam valores ligeiramente superiores ao do método de retração de gotas deformadas, como pode ser observado na Tabela 5.6. As diferenças de valores medidas de tensão interfacial obtidos por Son e Yoon quando comparados com os obtidos na blenda PBT/SAN provavelmente se devem às diferenças de polaridade entre o PA6 e o PBT.

Tabela 5.6 - Valores experimentais de tensão interfacial da blenda PA6/SAN obtidos por Son e Yoon [84]

Blenda	Acrilonitrila (%)	ν_{12} (mN/m) ^(*1)	ν_{12} (mN/m) ^(*2)
PA6/SAN	24	3,40	4,38
	32,5	3,21	4,42
	41	3,32	4,55

^(*1) Método de retração da gota deformada

^(*2) Método de rompimento da fibra inserida

5.2.4 Análise de sistemas miscíveis através de microscopia óptica

A Figura 5.7 mostra o comportamento do sistema polimérico miscível PMMA/SAN em função da temperatura, utilizando-se o método da fibra inserida, durante o estágio de fusão e difusão molecular em sistemas de ensaios estáticos.

A Figura 5.7a mostra as fibras de SAN inseridas em uma matriz de PMMA antes de ocorrerem as mudanças de forma da fibra, à temperatura de 200°C. A Figura 5.7b mostra a ocorrência de difusão de pequenas gotículas de SAN na matriz de PMMA ao longo de toda a fibra apresentada na Figura 5.7a. E a Figura 5.7c apresenta o comportamento da fibra de SAN inserida em uma matriz de PBT-g-(MMA-GMA-EA), onde ocorre o mecanismo de difusão do MMA-GMA-EA na fibra de SAN. Entretanto, a porcentagem de MMA-GMA-EA é de 5% em massa e apresenta ligações químicas dos grupos epóxi do MMA-GMA-EA nos grupos carboxílicos finais de cadeia do PBT. Desde modo, ocorre

que os mecanismos de dispersão em forma de gotículas apresentados na Figura 5.7b são menos nítidos.

Esta análise de sistemas miscíveis foi apresentada como mais uma contribuição na exploração e identificação das reações envolvidas durante a mistura da blenda PBT/SAN/MMA-GMA-EA.

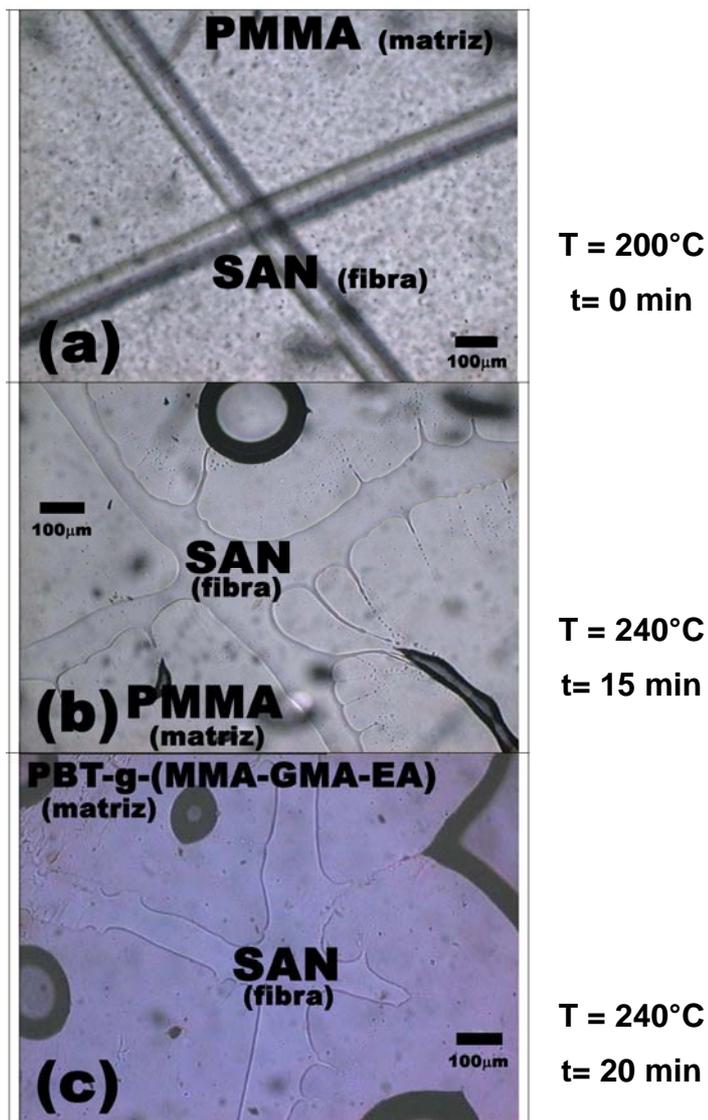


Figura 5.7 – Fibra de SAN em uma matriz de: (a) PMMA à temperatura de 200°C; (b) PMMA à uma temperatura de 240°C, após 15 minutos; (c) PBT-g-MMA-GMA-EA, à temperatura de 240°C após 20 minutos

5.3 Análise do comportamento de fusão das partículas dos polímeros PBT, SAN e MMA-GMA-EA e de suas misturas

A proposta dessa etapa do trabalho é realizar um estudo da interface polímero-polímero para o sistema PBT/SAN/MMA-GMA-EA em um contato partícula-partícula, diferentemente de outros trabalhos [59, 60, 62, 63], que apresentaram um contato planar na interface entre dois ou mais polímeros.

O estudo realizado no contato partícula-partícula procura mostrar um método mais próximo dos processos de mistura de blendas poliméricas. Entretanto, as partículas no estado sólido possuem uma grande área de ausência de contato (vazios) que deve ser considerada no estudo.

Mas, em se tratando de materiais fundidos, essas regiões de vazios entre as partículas são reduzidas, com uma área de contato maior entre as partículas. Desta forma, pode-se analisar melhor a relação área/volume entre as fases poliméricas e, com isso, apresentar uma melhor análise do comportamento de reação e difusão interfacial.

Os materiais, inicialmente pulverizados, foram analisados através de análises quantitativas do tamanho médio das partículas. Foi considerada a projeção da partícula tridimensional no plano, cuja área foi calculada como sendo a área de uma esfera de circunferência igual a $A_S = \pi R_g^2$, através da qual pode-se calcular o diâmetro médio de cada partícula ($d = 2 R_g = 2\sqrt{A_S / \pi}$). Neste cálculo, a área da partícula foi aproximada para uma área mínima apresentada na forma esférica.

Os resultados dos diâmetros médios quantitativos são apresentados na Figura 5.8, apresentando como a média do tamanho das partículas em torno de 100 a 200 μm de diâmetro.

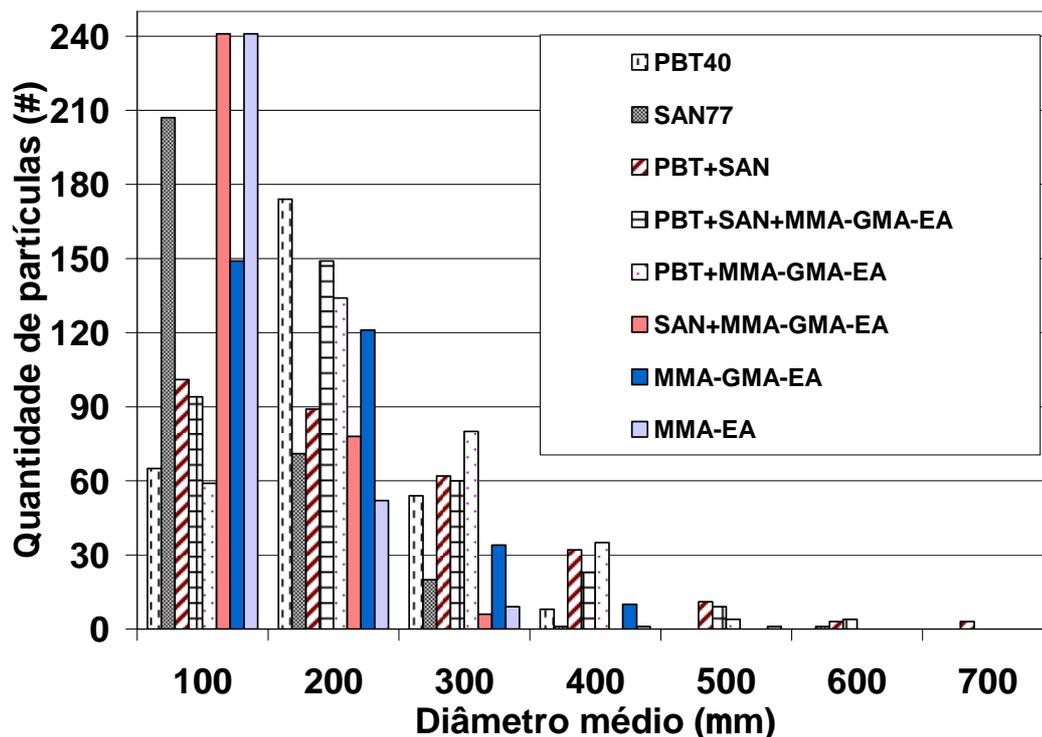


Figura 5.8 – Diâmetro médio estatístico de 300 partículas de cada amostra

A Figura 5.9 apresenta a forma de equilíbrio dos polímeros PBT, SAN, MMA-GMA-EA, MMA-EA, PBT+MMA-GMA-EA e SAN+MMA-GMA-EA, que foram previamente extrudados e pulverizados, com exceção do MMA-GMA-EA e MMA-EA, que foram obtidos diretamente da etapa de síntese dos monômeros com uma posterior pulverização criogênica. As imagens apresentam as amostras fotografadas na temperatura ambiente e no estado fundido depois de 6 minutos, à temperatura de 240°C.

Observou-se que o terpolímero MMA-GMA-EA e o copolímero MMA-EA (Figura 5.9) apresentaram liberação de voláteis com a formação de bolhas durante a etapa de amolecimento em função do tempo e temperatura. Como se pode verificar, essa liberação de voláteis não ocorre no terpolímero MMA-GMA-EA reprecipitado, portanto os voláteis liberados são resultantes da quantidade de monômeros residuais da etapa de síntese.

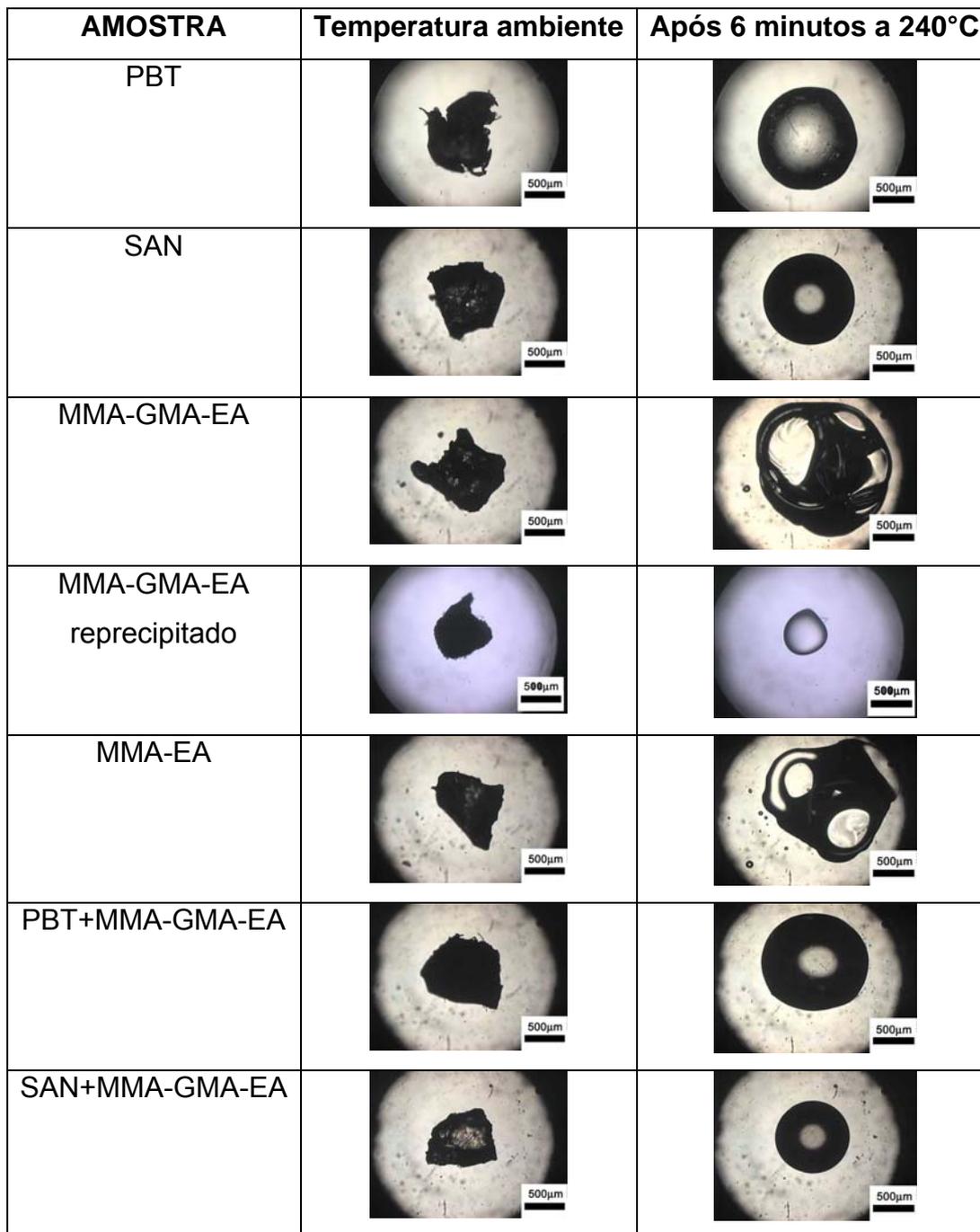


Figura 5.9 – Mudança de forma visual do estado sólido e fundida dos polímeros utilizados.

Verificou-se, através da análise termogravimétrica, que a amostra do terpolímero MMA-GMA-EA perdeu aproximadamente 47,7% da massa no intervalo de temperatura de 150°C a 305°C. A curva de análise termogravimétrica apresenta três picos de taxa máxima de perda de massa, a

próximo de 240°C da volatilização dos monômeros, a 275°C provavelmente da abertura de cadeia de algum dos componentes e a 350°C sendo um pico de carbonização da estrutura molecular. Na temperatura de uso deste trabalho, isto é, de 240°C, a amostra perdeu 14,5% de massa do copolímero MMA-GMA-EA, como se pode ver na Figura 5.10.

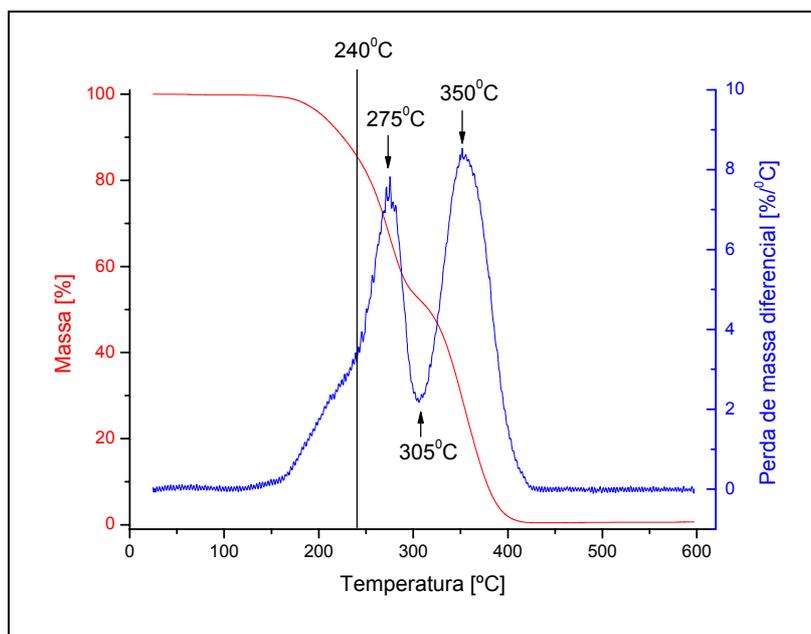


Figura 5.10 – Curvas de perda de massa e perda de massa diferencial do terpolímero MMA-GMA-EA sob atmosfera dinâmica de N_2

Para reduzir os problemas de liberação de voláteis pelos copolímeros sintetizados, MMA-GMA-EA e MMA-EA, seria necessário realizar uma nova etapa de reprecipitação dos materiais para eliminar os monômeros residuais e as moléculas de baixa massa molar do processo de síntese. Entretanto, essa reprecipitação dos materiais não foi realizada neste trabalho, mas esses resultados observados serão levados em conta nos estudos de mistura, reação e difusão das misturas realizadas, a baixas taxas de cisalhamento, no reômetro rotacional de placas paralelas.

A Tabela 5.7 apresenta os valores de temperatura das mudanças de forma das partículas entre seu estado sólido e o estado completamente fundido, estimadas através de mudanças de índices de refração visualizadas nas imagens. O analisador de imagem capturou uma imagem a cada 10

segundos de ensaio, em uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Através da análise criteriosa em cada uma das imagens pode-se estimar a temperatura de transição de forma de cada material analisado.

Para o polímero semicristalino PBT, a temperatura de mudança de forma ocorre próximo da medida de temperatura de fusão cristalina (T_m). Enquanto que para os copolímeros amorfos, SAN, MMA-GMA-EA e MMA-EA, a temperatura de mudança de forma equivale à temperatura crítica de fluxo (T_{cf}), definida por Lee e Han [101] como $T_{cf}=T_g+55^\circ\text{C}$.

Da literatura obtiveram-se os valores de temperatura de fusão cristalina (T_m) para o PBT, como sendo de 225°C e a temperatura de transição vítrea (T_g) para o copolímero SAN em torno de 105°C. Observou-se que as temperaturas de mudança de forma foram de 230°C e 165°C, respectivamente para os polímeros PBT e SAN. Desta forma, pode-se dizer que, na prática, os valores de mudança de forma, apesar de ser uma técnica visual de análise, apresentaram-se próximos dos obtidos por outras técnicas de medidas de caracterização térmica, como a calorimetria diferencial exploratória (DSC) e a análises termo-dinâmico-mecânicas (DMTA).

Tabela 5.7 - Valores de temperatura de mudança de forma dos materiais

Material	Temperatura de mudança de forma (°C)
PBT	230
SAN	165
MMA-GMA-EA	155
MMA-EA	155
PBT+MMA-GMA-EA	225
SAN+MMA-GMA-EA	155

A Figura 5.11 mostra o processo inicial de contato interfacial (partícula/partícula) gerado pela cinética de fusão ou amolecimento dos polímeros, PBT e SAN, com ela mesma e com os agentes de compatibilização MMA-GMA-EA e MMA-EA. O contato é equivalente ao processo de

sinterização, no qual ocorre o equilíbrio entre as tensões superficiais e interfaciais e, com isso, a coalescência entre as partículas.

Para o sistema PBT/PBT verifica-se que a cinética que leva as gotas das partículas de PBT se unirem ou coalescerem ocorre a uma temperatura mais elevada, devido à temperatura de fusão cristalina (T_m) do PBT ser mais elevada que as temperaturas de transições de outros polímeros.

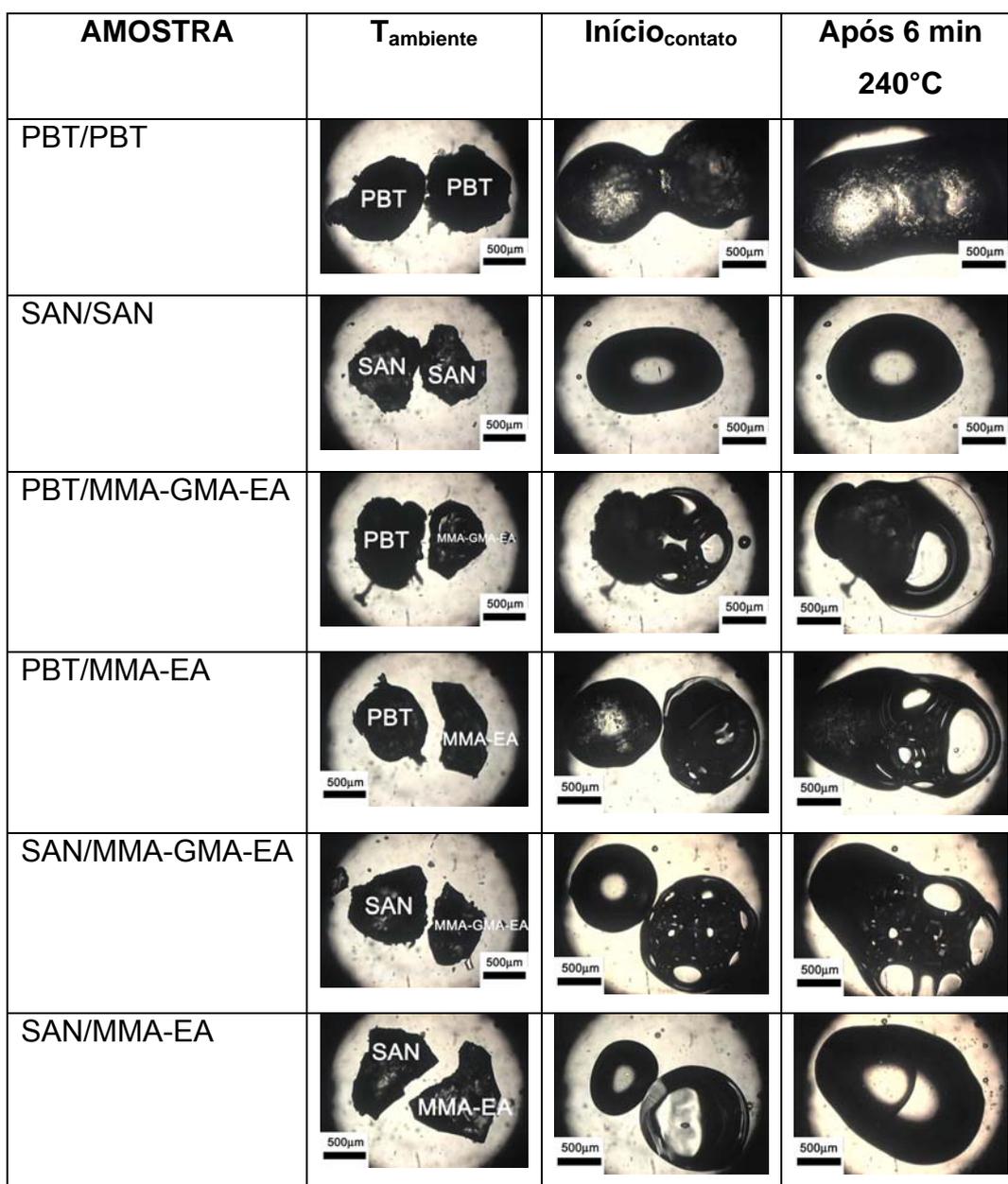


Figura 5.11 – Mudança de forma do estado sólido para o fundido dos contatos polímero-polímero

No sistema SAN/SAN, o amolecimento dos copolímeros ocorre em temperaturas mais baixas, e a estabilidade final de mistura ocorre mais cedo em relação aos outros sistemas. Pode-se verificar na Figura 5.11 que, após 6 minutos à temperatura de 240°C, as duas partículas inicialmente em contato sólido se fundiram e encontram-se quase no estado de equilíbrio (esférico).

Nos sistemas PBT/MMA-GMA-EA e PBT/MMA-EA, devido à liberação de gases dos copolímeros MMA-GMA-EA e MMA-EA, apesar de a temperatura de fusão do PBT ser elevada quando comparada com a temperatura do MMA-GMA-EA e MMA-EA, a cinética de mistura é extremamente rápida, devido ao aumento de volume e liberação de energia que impulsiona a mobilidade das macromoléculas do MMA-GMA-EA e do MMA-EA para difundir no PBT, aumentando a área de contato.

Enquanto que nos sistemas SAN/MMA-GMA-EA e SAN/MMA-EA apesar de a temperatura de amolecimento ser mais baixa e teoricamente o sistema ser miscível, o copolímero SAN dificulta a mistura do MMA-GMA-EA e do MMA-EA.

A estabilidade do SAN será analisada posteriormente nos resultados de viscosidade complexa em função do tempo apresentados na Figura 5.16. A viscosidade da blenda PBT/SAN é maior em relação ao PBT puro, apesar de a temperatura de amolecimento do SAN ser bem mais baixa do que a temperatura de fusão do PBT.

A Figura 5.12 apresenta o desenvolvimento de misturas para os sistemas que envolve a blenda binária PBT/SAN conjuntamente com o terpolímero MMA-GMA-EA ou o copolímero MMA-EA.

Verifica-se que 5% de MMA-GMA-EA adicionado no PBT ou SAN, previamente misturado em extrusora, não altera o comportamento de fusão e contato interfacial quando comparado com a blenda binária PBT/SAN. As mudanças nítidas de comportamento ocorrem entre as partículas de MMA-GMA-EA e MMA-EA que possuem uma liberação de volatéis auxiliando na mistura no estado estático de medida sem a aplicação de uma força externa cisalhante.

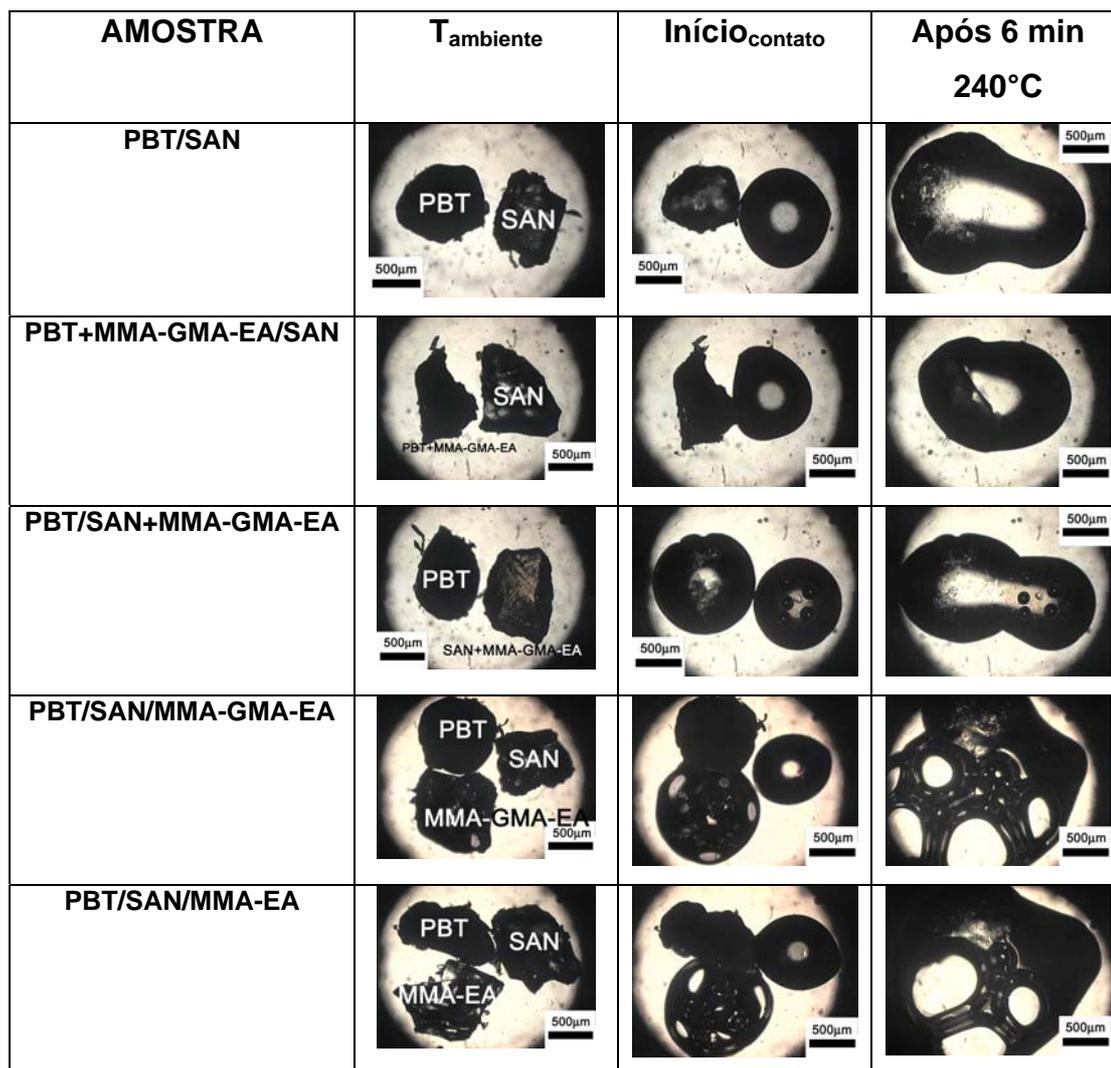


Figura 5.12 – Mudança de forma do estado sólido para o fundido dos contatos polímero-polímero das blendas utilizadas

5.4 Análise do comportamento reológico sob placas paralelas das partículas dos polímeros PBT, SAN e MMA-GMA-EA e de suas misturas

A Figura 5.13 mostra a variação da viscosidade complexa em função de um tempo longo para os materiais puros com e sem a presença de um ambiente inerte de nitrogênio.

Verifica-se que o PBT é susceptível a degradação térmica na temperatura de 240°C na presença de oxigênio. Como pode ser observado na

Figura 5.13 com a queda acentuada da viscosidade em função do tempo.

Enquanto o copolímero SAN apresenta uma estabilidade térmica em tempos longos de ensaios mesmo na presença de oxigênio. O que pode ser visualizado na sobreposição das curvas de viscosidade complexa obtidas durante o ensaio em um reômetro rotacional de placas paralelas.

O terpolímero MMA-GMA-EA apresenta uma alta taxa de degradação por redução de massa molar mesmo trabalhando em ambiente inerte, levando ao colapso da sua estrutura molecular quando o tempo de ensaio for muito longo.

O copolímero MMA-EA, sem o grupo epóxi reativo presente no GMA, apresenta um comportamento de queda de viscosidade, apresentando-se mais estável que o terpolímero MMA-GMA-EA, mesmo durante tempos longos de ensaios.

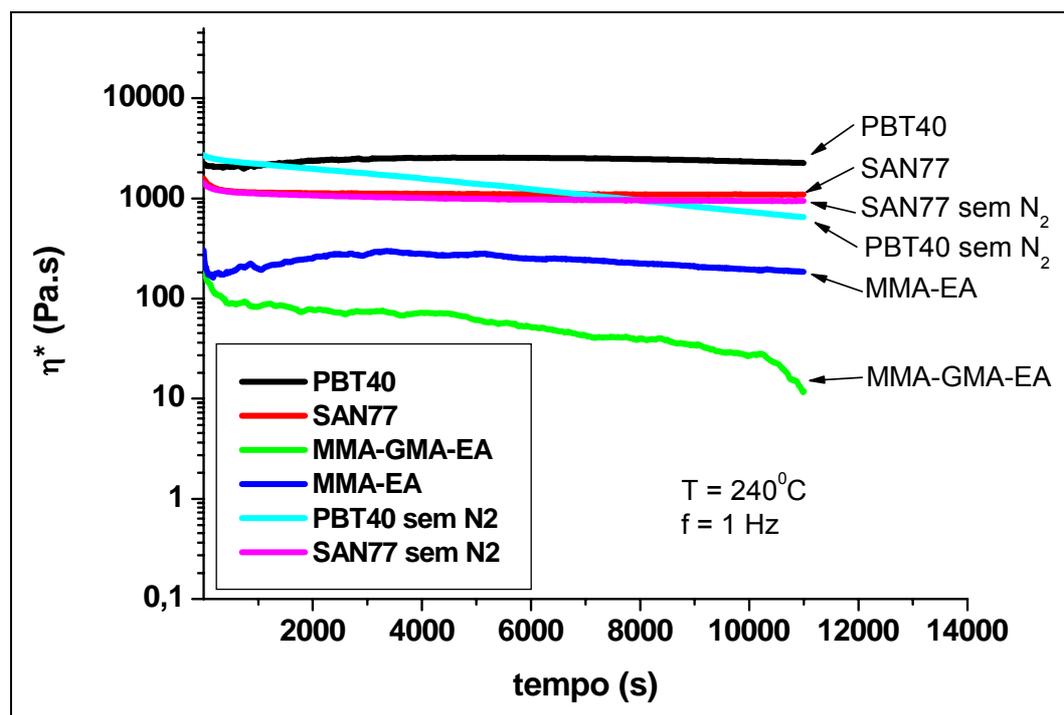


Figura 5.13 – Gráfico de viscosidade em função do tempo para os polímeros puros

O copolímero MMA-EA foi utilizado no intuito de simular o comportamento reológico do material sem a reação do grupo epóxi do GMA. O

aumento de viscosidade do sistema PBT/MMA-GMA-EA, que está sendo mostrado na Figura 5.14, é devido às reações do grupo epóxi do GMA com os grupos finais de cadeia do PBT, o que leva a um aumento da massa molar. Enquanto que sistema PBT/MMA-EA apresenta o mesmo comportamento do PBT puro, apesar de a viscosidade do MMA-EA ser maior e mais estável do que a do MMA-GMA-EA.

Verifica-se que o sistema PBT+MMA-GMA-EA/PBT apresenta uma curva de viscosidade mais elevada que para o sistema PBT/MMA-GMA-EA, que é causado devido ao PBT+MMA-GMA-EA ter sido previamente misturado pelo processo de extrusão.

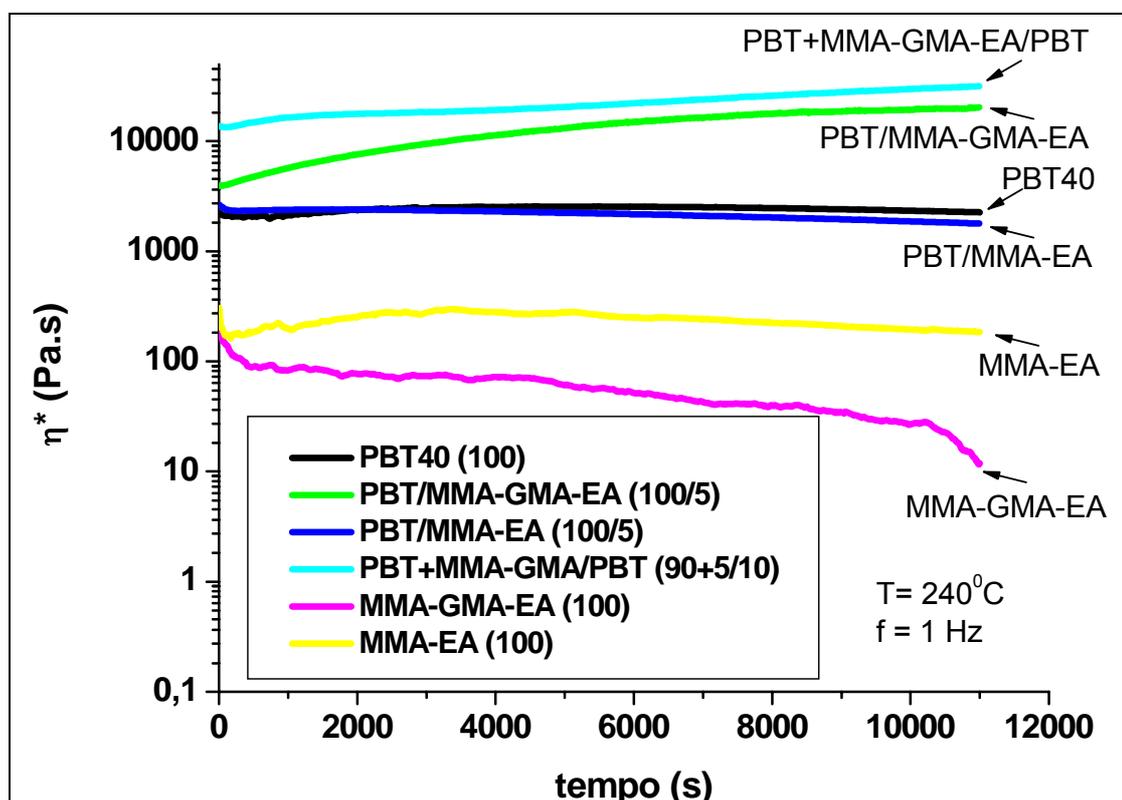


Figura 5.14 – Gráfico de viscosidade em função do tempo para o polímero PBT e compatibilizantes interfaciais

No início dos ensaios reológicos, o sistema PBT+MMA-GMA-EA/PBT apresenta um aumento de viscosidade mais estável e menos acentuado do que o sistema PBT/MMA-GMA-EA. Isto se deve aos fatos de os grupos reativos do

sistema PBT/MMA-GMA-EA estarem livres e, desta forma, ocorrer uma reação intensa, com um aumento de viscosidade no início dos ensaios e uma posterior estabilização com o passar do tempo.

O comportamento reológico do SAN, Figura 5.15, não se alterou em função da adição do MMA-GMA-EA e do MMA-EA, mostrando um forte indício da não-reatividade do copolímero SAN com os agentes de compatibilização utilizados na blenda PBT/SAN.

Quando se compara o comportamento reológico do SAN/MMA-GMA-EA com SAN/MMA-EA, a intenção é verificar os indícios de qualquer reação do MMA-GMA-EA com o SAN; entretanto, através da Figura 5.15, verifica-se que os comportamentos reológicos dos dois sistemas são iguais.

No sistema SAN/SAN+MMA-GMA-EA procurou-se realizar uma mistura eficiente entre o SAN e o MMA-GMA-EA utilizando-se uma extrusora. Verificou-se que, em nenhum dos sistemas, ocorreram mudanças no comportamento reológico.

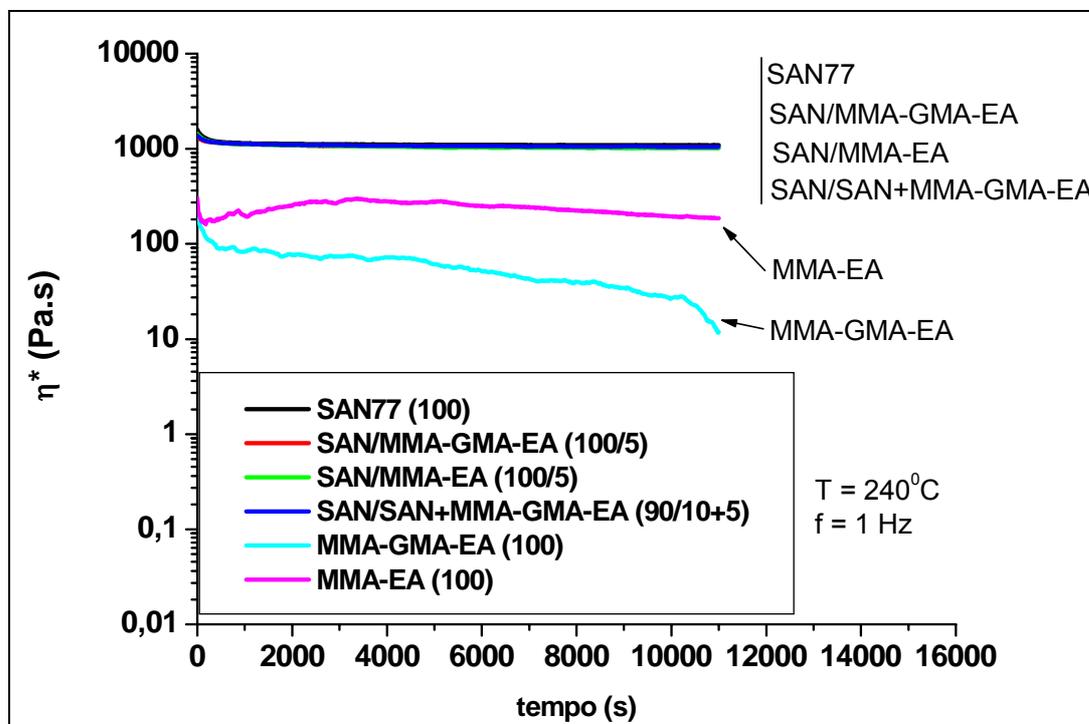


Figura 5.15 – Gráfico de viscosidade em função do tempo para o copolímero SAN e compatibilizantes interfaciais

As várias estratégias de mistura (Tabela 4.3) para a blenda PBT/SAN são apresentadas no gráfico na Figura 5.16. Verificou-se que a blenda binária imiscível PBT/SAN apresenta uma melhor estabilidade térmica do que o PBT puro. A blenda binária, PBT+SAN, misturada previamente em extrusora apresentou um comportamento de estabilidade térmica melhor do que a blenda que apresenta PBT/SAN. Esses efeitos são devidos a que a blenda PBT/SAN apresenta uma distribuição boa, mas uma dispersão ruim de partículas de fase dispersa, enquanto a blenda PBT+SAN apresenta uma boa distribuição e dispersão de partículas gerando uma mais efetiva transferência de estabilidade térmica do SAN para a blenda.

A eficiência de mistura mostrada em blendas que foram previamente extrudadas quando comparadas com as blendas que foram misturadas em pó é nítida. Pois uma mistura prévia leva a uma homogeneidade das partículas dispersas de SAN na matriz de PBT, ocasionando a um maior contato interfacial e assim uma maior viscosidade do fundido.

Como era esperado, a blenda PBT/SAN/MMA-EA apresentou uma viscosidade mais baixa de todos os sistemas utilizados, devido à baixa massa molar do MMA-EA, que funciona como plastificante no sistema, e à perda de massa do copolímero MMA-EA, que pode ser verificada na queda de viscosidade em função do tempo do copolímero MMA-EA.

Enquanto que na blenda PBT/SAN/MMA-GMA-EA, apesar da perda de massa do terpolímero MMA-GMA-EA, a viscosidade aumentou significativamente, comprovando a reatividade do grupo epóxi do GMA com os finais de cadeias carboxílicos do PBT, como pode ser verificado no aumento inicial da viscosidade durante o ensaio apresentado na Figura 5.16.

Examinando a importância da eficiência de mistura para a blenda PBT/SAN/MMA-GMA-EA quando se utilizam diferentes etapas e seqüência de misturas, nota-se que a mistura prévia do SAN com MMA-GMA-EA leva a uma redução da viscosidade, devido a uma mistura miscível. Assim, os grupos epóxi do GMA podem não estar presentes na superfície da mistura SAN+MMA-GMA-EA, retardando a ocorrência da reação com os grupos finais de cadeia do PBT. A blenda PBT/SAN/MMA-GMA-EA apresenta uma viscosidade ligeiramente

superior ao do PBT/SAN+MMA-GMA-EA.

A blenda PBT+MMA-GMA-EA/SAN apresenta uma viscosidade elevada devido à mistura prévia em ambiente cisalhante do PBT com o terpolímero MMA-GMA-EA, que leva a uma reação do PBT com o MMA-GMA-EA, conduzindo para uma boa dispersão e distribuição do MMA-GMA-EA em todo o PBT.

A blenda PBT+SAN+MMA-GMA-EA apresenta a melhor mistura, pois as ligações entre o PBT e o MMA-GMA-EA já foram realizadas, e a mistura mecânica miscível entre o SAN e o MMA-GMA-EA já se apresenta bem homogênea. A eficiência do agente de compatibilização MMA-GMA-EA é que gera a alta viscosidade para fornecer mobilidade às placas paralelas no ensaio rotacional, cujo resultado é apresentada na Figura 5.16.

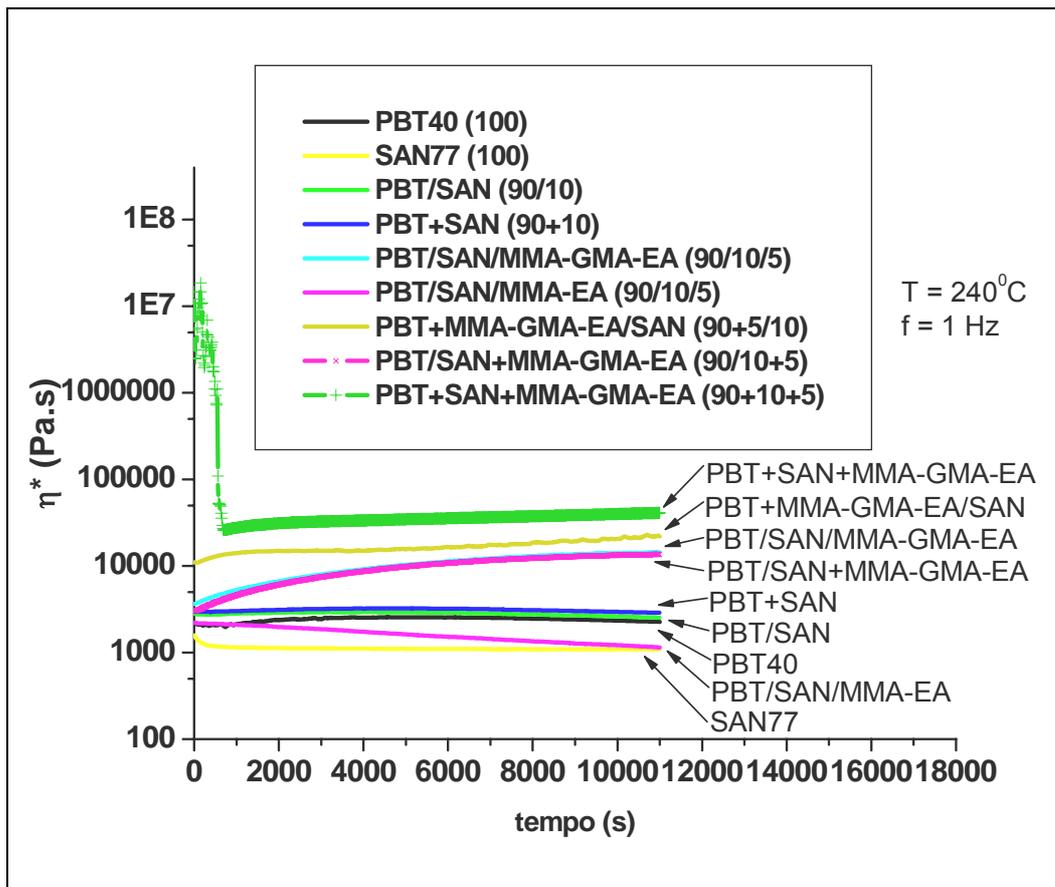


Figura 5.16 – Gráfico de viscosidade em função do tempo para as blendas binárias PBT/SAN e blendas compatibilizadas

A Figura 5.17 mostra a cinética de reação dos grupos finais de cadeia do polímero PBT com o grupo epóxi do terpolímero MMA-GMA-EA sem e com a presença do copolímero SAN em diferentes etapas de mistura. Equações de regressões lineares ($\eta^* = \eta_0^* + \left[d\eta^* / dt \right] t$), onde o valor de $(d\eta^* / dt)$ equivale ao valor da cinética de reação entre o PBT e o MMA-GMA-EA que foram desenvolvidos.

O valor de taxa de reação para o sistema PBT/MMA-GMA-EA apresenta-se mais elevado do que para os outros sistemas (Figura 5.17). A etapa de mistura prévia entre o SAN e o MMA-GMA-EA não influenciou significativamente na taxa de reação entre os grupos finais de cadeia do PBT e o grupo epóxi do MMA-GMA-EA. Entretanto, pode-se verificar a mudança da taxa de reação em função da redução da composição em massa de PBT no sistema.

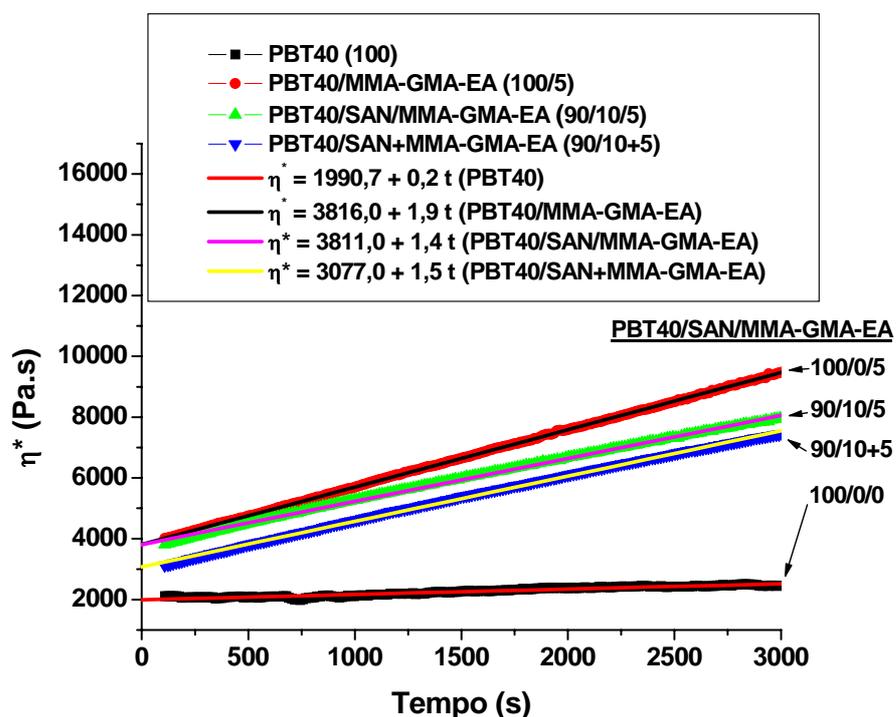


Figura 5.17 – Viscosidade complexa em função do tempo do polímero PBT mostrando a cinética de reação do agente de compatibilização interfacial MMA-GMA-EA

A Figura 5.18 apresenta um modelo esquemático das amostras pulverizadas de PBT, SAN e MMA-GMA-EA com diâmetro médio das partículas em torno de 200 μm , misturadas na composição em massa de 90/10/5 conforme quantificadas na Figura 5.8. Na Figura 5.18a, as amostras foram misturadas em pó e adicionadas no reômetro para o ensaio. Entretanto a amostra apresentada na Figura 5.18b foi previamente misturada em extrusora dupla rosca co-rotacional; assim as partículas de fase dispersas foram homogeneamente distribuídas, e o agente de compatibilização reativa realizou sua função na interface da blenda PBT/SAN.

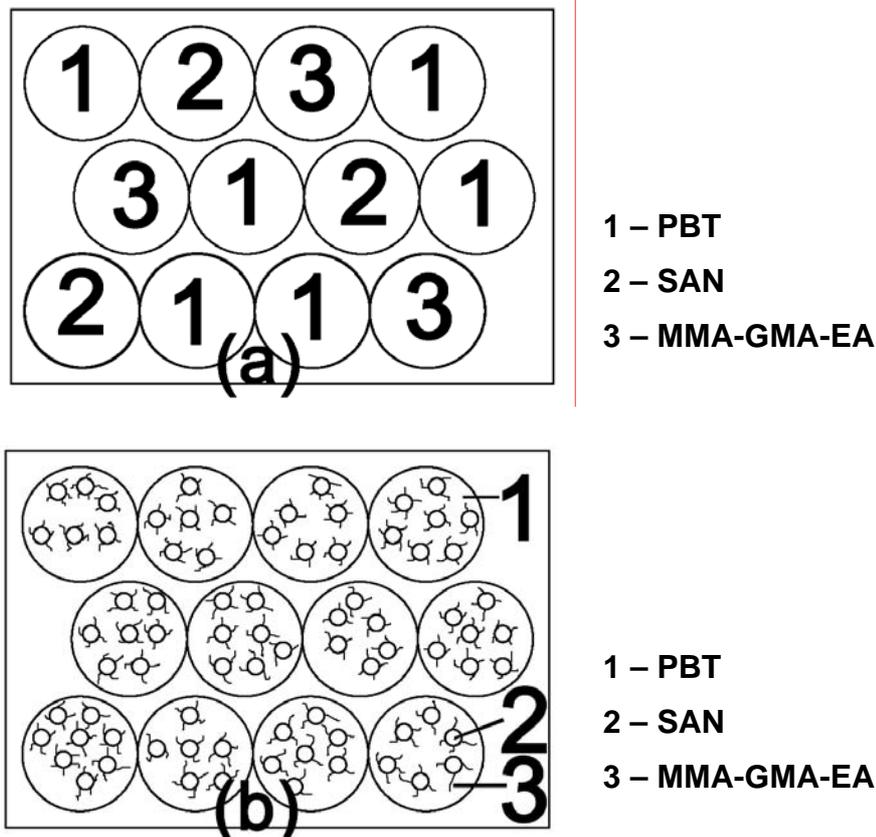


Figura 5.18 – Desenho esquemático das amostras entre as placas do reômetro rotacional. (a) PBT/SAN/MMA-GMA-EA e (b) PBT+SAN+MMA-GMA. O índice “1” refere-se ao polímero PBT; índice “2” refere-se ao copolímero SAN; o índice “3” refere-se ao terpolímero MMA-GMA-EA

Essas condições favoráveis de mistura geram um efeito inesperado na

blenda devido à necessidade de 10 minutos para conseguir que o equipamento realize a captura das medidas de deformação do material em nível perceptível da sensibilidade de torque no equipamento.

A Figura 5.19 mostra que, apesar de a blenda PBT+SAN+MMA-GMA-EA apresentar o início da temperatura de amolecimento a 225°C ela mostra um comportamento muito viscoso, conforme procedimento descrito na Figura 4.6, que foi utilizado comparativamente para os outros sistemas.

Realizou-se um aquecimento a 50°C/min da temperatura ambiente até a temperatura de 150°C. De 150 a 240°C, utilizou-se um aquecimento de 10°C/min, e no final foi mantida a temperatura de 240°C por 40 minutos com a captura de imagem durante todo o tempo de ensaio.

Assim, as partículas de PBT+SAN+MMA-GMA-EA apresentam poucas mudanças de forma, mostrando a influência do tamanho de partículas da fase dispersa formado pelo copolímero SAN e a eficiente ancoragem realizada pelo terpolímero MMA-GMA-EA entre a fase dispersa de SAN e a matriz de PBT.

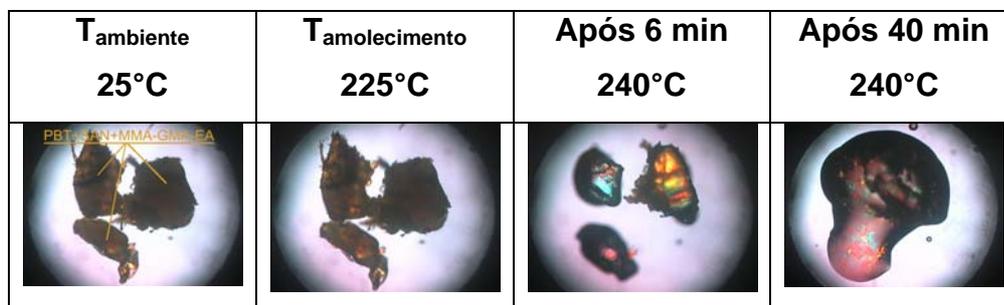


Figura 5.19 – Mudança de forma do estado sólido e fundido da blenda extrudada PBT+SAN+MMA-GMA-EA

O comportamento da blenda PBT+SAN+MMA-GMA-EA na Figura 5.16 é devido à alta viscosidade verificada no tempo de amolecimento e sinterização das partículas de PBT+SAN+MMA-GMA-EA. O procedimento realizado no ensaio apresentado na Figura 5.20 é ligeiramente diferente da metodologia que foi apresentada na Figura 4.6, pois o objetivo desse ensaio (Figura 5.20) é tentar reproduzir o comportamento das amostras entre as placas paralelas do reômetro.

Assim, realizou-se um aquecimento a uma taxa de $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 240°C , impedindo que a fusão ocorresse lentamente. A partir da estabilização da temperatura em 240°C , iniciou-se o experimento. Verificou-se que o amolecimento e sinterização entre as partículas gastam de 10 a 15 minutos; tempo muito próximo daquele em que ocorre a queda brusca de viscosidade das amostras PBT+SAN+MMA-GMA-EA.

A justificativa desse comportamento é que, após a sinterização e homogeneização dessas partículas como uma única massa fundida, a blenda PBT+SAN+MMA-GMA-EA supera a restrição à deformação do material, conduzindo o comportamento reológico do material a uma condição natural de material fundido.

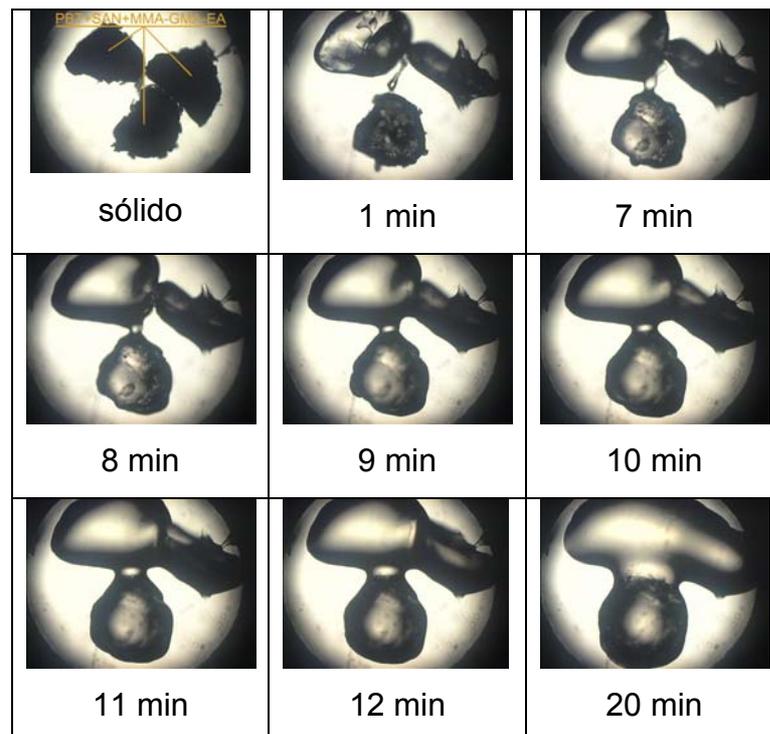


Figura 5.20 – Mudança de forma do estado sólido e fundido da blenda extrudada a PBT+SAN+MMA-GMA-EA na temperatura de 240°C em função do tempo

Na Figura 5.21 mostra-se o comportamento do plateau Newtoniano do PBT e do SAN em baixas frequências. Esse comportamento é mantido pelo

PBT/SAN e pela blenda ternária com apenas 1% de MMA-GMA-EA; no entanto, as blendas PBT/MMA-GMA-EA e PBT/SAN/MMA-GMA-EA apresentam um comportamento muito diferenciado a baixas freqüências em função da ocorrência da reação entre os grupos finais de cadeias do PBT com o grupo epóxi do GMA.

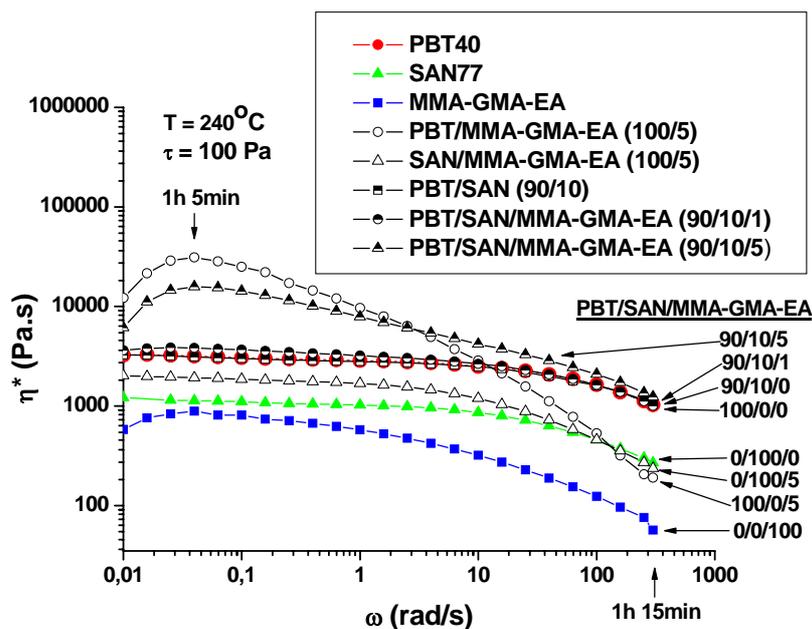


Figura 5.21 – Gráfico de viscosidade em função da freqüência para os polímeros e blendas PBT/SAN compatibilizantes com o terpolímero MMA-GMA-EA

Observa-se um máximo de viscosidade em aproximadamente 0,05 rad/s, o que equivale a um tempo de ensaio de 3900 segundos (ou 1h15min), ficando evidenciada a sensibilidade da medida a baixas freqüências (ou pequenas deformações).

Assim como o MMA-GMA-EA, a blenda PBT/SAN/MMA-GMA-EA não apresenta comportamento Newtoniano na faixa de freqüências analisada, sendo observada uma queda acentuada da viscosidade complexa com o aumento da freqüência. O comportamento final da viscosidade tende ao da blenda SAN/MMA-GMA-EA, mas a redução da viscosidade com a freqüência é menos acentuada, e o comportamento final tende ao das blendas PBT/SAN e

PBT/SAN/MMA-GMA-EA com 1% MMA-GMA-EA, indicando novamente a tendência de estabilização da blenda exercida pelo SAN nos sistemas analisados.

5.5 Análise do comportamento reológico e morfológico das misturas realizadas em reômetro de torque HAAKE na morfologia das blendas

5.5.1 Reometria de torque

A Figura 5.22 apresenta o comportamento através de reometria de torque em reômetros Haake dos polímeros puros PBT20, PBT30, PBT40 e SAN77, utilizados nesta etapa do projeto. As curvas de torque em função do tempo por 10 minutos de todas as blendas binárias PBT/SAN e das blendas compatibilizadas PBT/SAN/MMA-GMA-EA são apresentadas no Apêndice C.

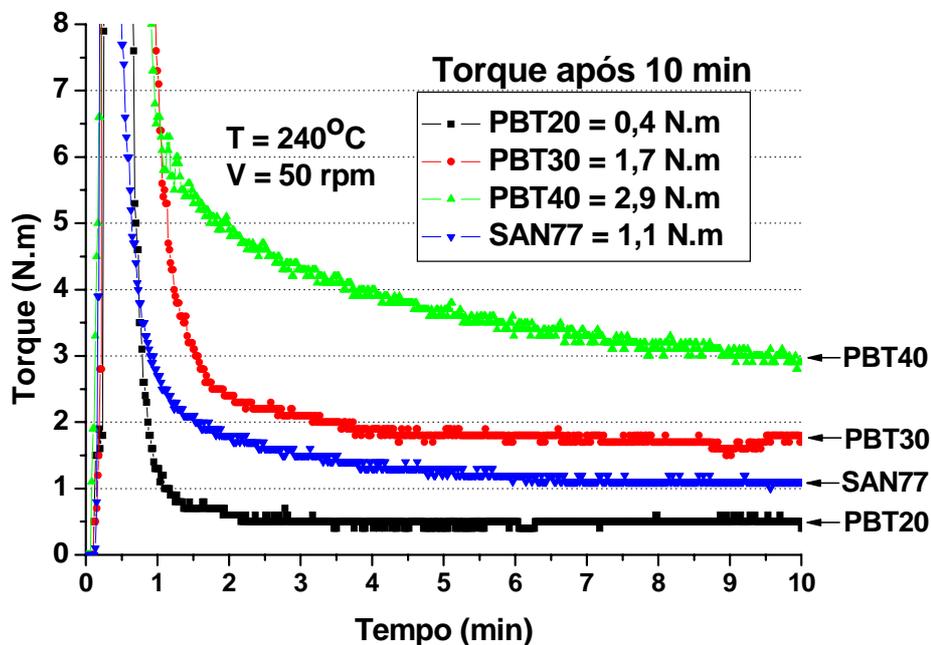


Figura 5.22 – Curvas de torque em função do tempo por 10 minutos obtidas no reômetro Haake a 240°C e 50 rpm para os polímeros puros PBT20, PBT30, PBT40 e SAN77

Inicialmente, foram padronizados os ensaios em procedimentos únicos para todas as composições das blendas binárias PBT/SAN e, desta forma, definiu-se o tempo de ensaio como sendo de 10 minutos, e que posteriormente as amostras seriam coletadas e congeladas, como se pode analisar na curva de torque em função do tempo para a blenda PBT30/SAN apresentada na Figura 5.23.

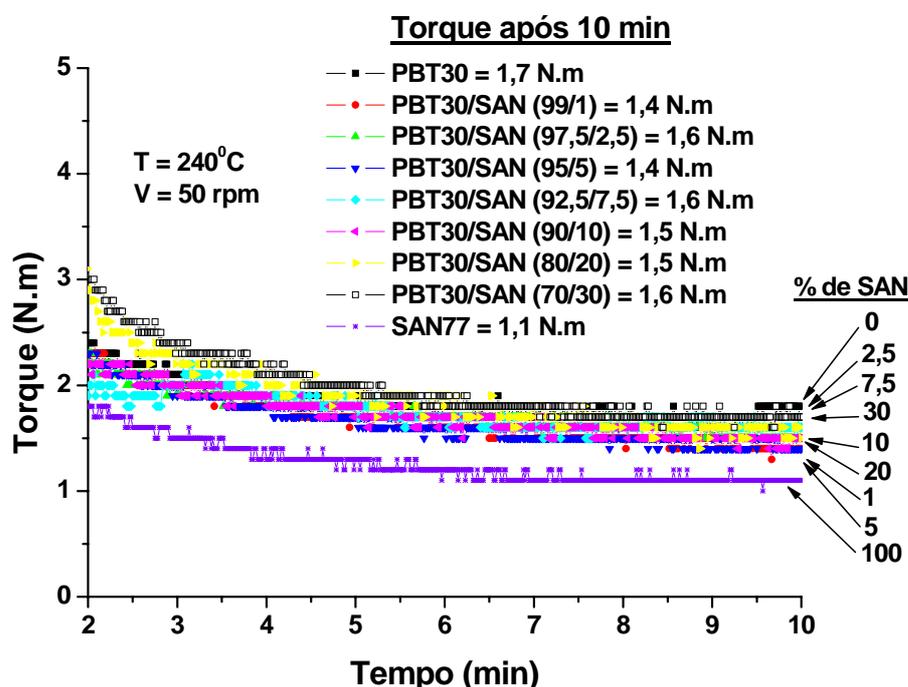


Figura 5.23 – Curvas de torque em função do tempo por 10 minutos obtidas no reômetro Haake a 240°C e 50rpm para as blendas binárias PBT30/SAN com a variação da porcentagem mássica de fase dispersa de 1 a 30%

O tempo de ensaio de 10 minutos foi ideal para os ensaios da blenda binária. Entretanto, para as blendas com adição de um agente de compatibilização reativa verificou-se que, neste tempo de ensaio, os grupos reativos de compatibilização ainda continuam reagindo, como pode ser visto nas curvas apresentadas na Figura 5.24.

Na Figura 5.24, além de se determinar que as blendas

PBT30/SAN/MMA-GMA-EA apresentaram um tempo de estabilização da reação maior do que a utilizada, verificou-se que as blendas poliméricas com uma porcentagem maior de fase dispersa SAN apresentavam um maior torque, que conseqüentemente significava uma maior viscosidade do fundido para essa blenda.

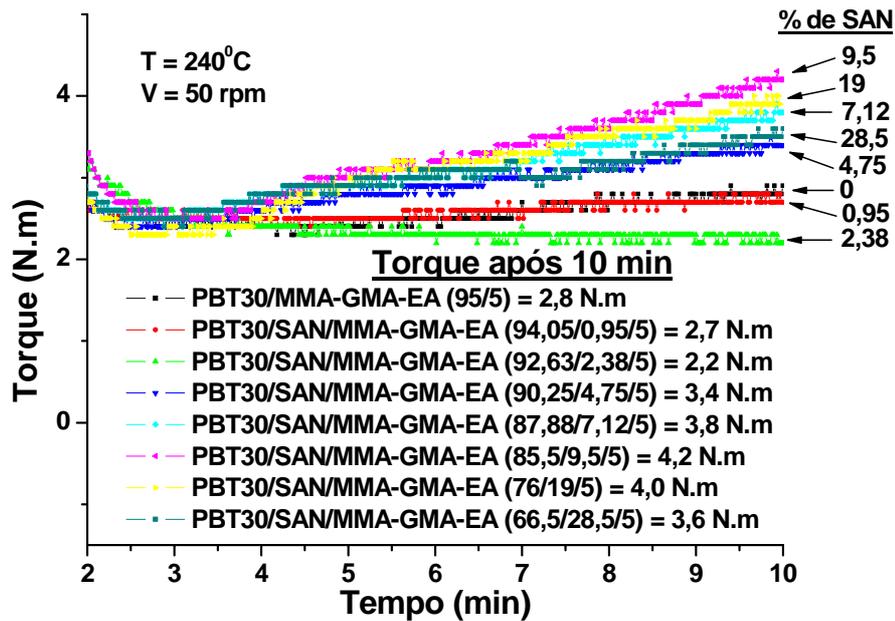


Figura 5.24 – Curvas de torque em função do tempo por 10 minutos obtidas no reômetro Haake a 240°C e 50 rpm para as blendas binárias PBT30/SAN/MMA-GMA-EA com a variação da porcentagem mássica de SAN de 0,95 a 28,5% e com do MMA-GMA-EA mantido a 5% em massa

Em princípio, pelas curvas apresentadas na Figura 5.22 para os polímeros puros, poderia se concluir que a adição do agente de compatibilização para os polímeros PBT30 e PBT40 puros iria apresentar um maior torque devido à reação entre os grupos finais de cadeia do PBT com os grupos epóxi do MMA-GMA-EA. Entretanto, verificou-se que, diminuindo a porcentagem mássica do PBT e adicionando o SAN como fase minoritária na blenda, mantendo a mesma porcentagem de MMA-GMA-EA, ocorreu um aumento de viscosidade para as blendas com maior porcentagem de fase dispersa SAN. Esses resultados corroboram o esquema apresentado na Figura

5.18, no qual as partículas da fase dispersa atuam junto com um agente de compatibilização. Mesmo que a viscosidade da fase dispersa seja menor, irá aumentar a interação na massa polimérica, aumentando a viscosidade do fundido.

Este trabalho, inicialmente, foi realizado para as blendas binárias PBT/SAN, e nele o tempo de 10 minutos foi otimizado para a obtenção da morfologia desejada. Entretanto, em uma análise morfológica quantitativa e comparativa entre a blenda binária PBT/SAN com a blenda compatibilizada PBT/SAN/MMA-GMA-EA, é necessária a utilização das mesmas condições de ensaios, apesar de que a morfologia da blenda polimérica com agente de compatibilização não apresentar ainda estabilizada, devido às reações que estão ocorrendo dentro da massa fundida.

Para o PBT20, como os valores de torque por 10 minutos apresentam-se muito baixos, o reômetro de torque não manifestou sensibilidade para medir e diferenciar as blendas PBT20 com a adição do agente de compatibilização, como pode ser observado nas figuras apresentado no Apêndice C.

5.5.2 Reometria através de placas paralelas e capilar

A Figura 5.25 mostra o perfil de viscosidade dos polímeros utilizados neste trabalho em função da taxa de cisalhamento obtida em reômetro a baixas taxas de cisalhamento. Analisando-se a curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento pode-se verificar que existe uma diferença de viscosidade entre os polímeros PBT: viscosidade maior para o PBT40; média para o PBT30; e menor para o PBT20. O copolímero SAN apresenta uma viscosidade intermediária e ligeiramente superior à viscosidade do PBT30.

No reômetro de torque Haake [55], utilizando-se uma câmara de 69 cm^3 , a menor distância entre os rotores é de 1,4mm, em uma velocidade de rotor de 50 rpm. Calculou-se a taxa de cisalhamento máxima, que é igual a 68 s^{-1} nesta configuração dentro da câmara de mistura. A razão de viscosidade das blendas PBT/SAN, nesta taxa de cisalhamento, foi de 4,8, 0,9 e 0,5 para as blendas

com os polímeros PBT20, PBT30 e PBT40, respectivamente, como pode ser observado na Tabela 5.8.

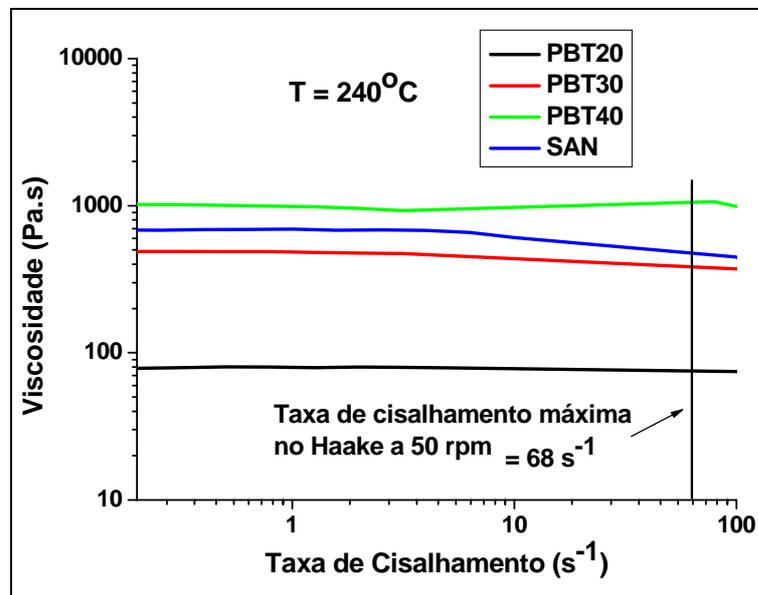


Figura 5.25 – Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a temperatura de 240°C, obtidas através de um reômetro rotacional

onde a linha vertical representa a taxa de cisalhamento máxima equivalente a uma velocidade de 50 rpm do reômetro de torque Haake.

A Tabela 5.8 apresenta as razões de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as blendas binárias PBT/SAN, resultantes das curvas de viscosidade obtidas em um reômetro ARES e em um reômetro capilar, na obtenção de viscosidade a baixas e altas taxas de cisalhamento, respectivamente. A diminuição da razão de viscosidade é função da taxa de cisalhamento e é devida à queda mais acentuada da viscosidade do copolímero SAN em taxas de cisalhamento mais elevadas.

Verifica-se que, em altas taxas de cisalhamento, a blenda PBT20/SAN apresenta uma razão de viscosidade tendendo a 1, considerando-se a baixa viscosidade da matriz PBT20. Com um aumento da taxa de cisalhamento, podem-se obter resultados satisfatórios de cominuição dos domínios de fase dispersa, se elevar a taxas de cisalhamento superiores a 5000s⁻¹. Quanto a razão de viscosidade a altas taxas de cisalhamento para a blenda PBT30/SAN

conduz a um valor da razão de viscosidade entre 0,2 e 0,7, que prediz que a teoria de Taylor é obedecida, as gotas quebram em gotas menores. E para a blenda PBT40/SAN, quando as altas taxas de cisalhamento apresentam uma razão de viscosidade abaixo de 0,2, as gotas pequenas são geradas diretamente da gota original.

Tabela 5.8 – Valores de razão de viscosidade em algumas taxas de cisalhamento a 240°C das blendas binárias PBT/SAN determinados em reômetro de placas paralelas e capilar

Taxa de Cisalhamento (s ⁻¹)	Razão de viscosidade (ρ)		
	SAN/PBT20	SAN/PBT30	SAN/PBT40
1	8,7	1,4	0,7
10	7,1	1,2	0,6
68	4,8	0,9	0,5
100	4,5	0,8	0,4
500	3,0	0,6	0,3
1000	2,0	0,5	0,2
5000	1,0	0,3	0,1

5.5.3 Análise morfológica das blendas binárias PBT/SAN

A Figura 5.26 apresenta as fotomicrografias das blendas PBT/SAN das blendas preparadas em reômetro de torque Haake variando a massa molar do PBT com a composição de fase dispersa de SAN de 1 a 30% em massa. Visualmente, pode-se verificar que a coluna da blenda PBT20/SAN apresenta um tamanho de domínios de fases dispersas maiores em todas as composições do que as blendas compostas de PBT30 e PBT40.

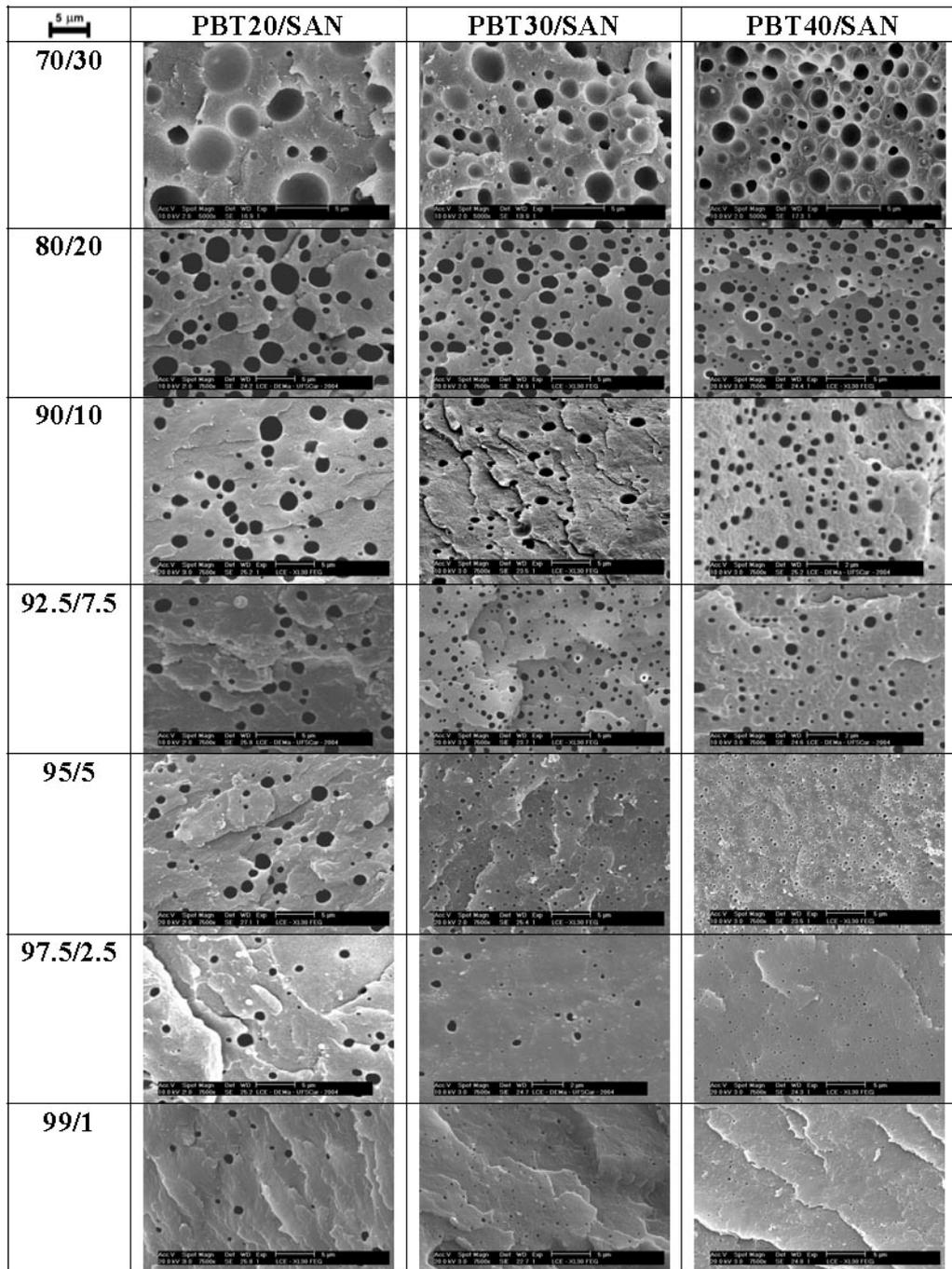


Figura 5.26 – Fotomicrografias da blenda binária PBT/SAN com a extração da fase dispersa de SAN com THF obtidas por MEV das amostras misturadas em reômetro de torque, à temperatura de 240°C e 50 rpm

A Figura 5.27 mostra a dependência do diâmetro numérico médio da partícula da fase SAN como uma função da concentração desta fase na blenda

com PBT20, PBT30 e PBT40.

As blendas PBT20/SAN e PBT40/SAN mostram um aumento contínuo dos tamanhos das partículas dispersas SAN com o aumento da concentração deste copolímero na blenda. O aumento da porcentagem de SAN conduz a uma diminuição da distância entre as partículas e, com isso, aumenta a probabilidade de encontro entre as partículas dispersas, o que favorece a coalescência.

O tamanho das partículas dispersas nas blendas PBT20/SAN é sempre superior àquele das blendas PBT40/SAN, que é coerente com a maior viscosidade deste último polímero e, portanto, com a sua maior capacidade de cominuição da fase SAN, diminuindo-se, assim, o tamanho das partículas dispersas.

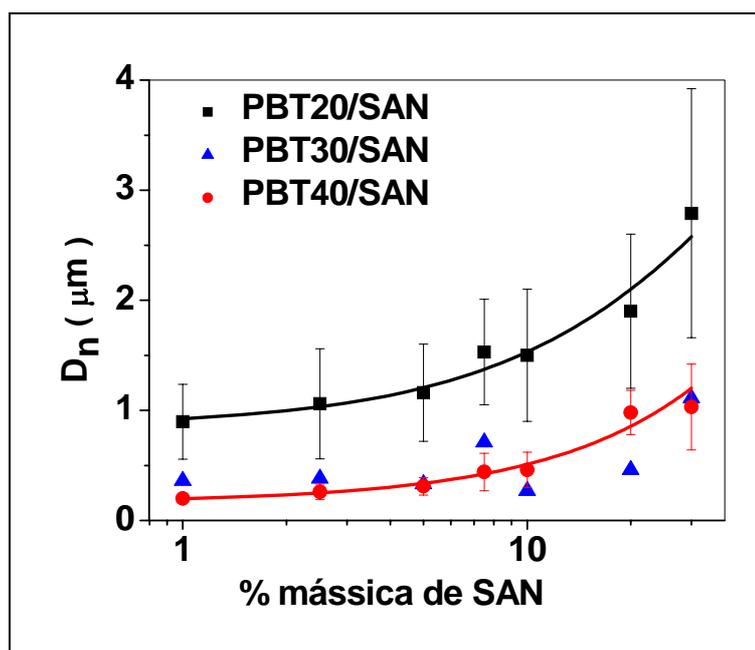


Figura 5.27 – Diâmetro médio das partículas em função da porcentagem em massa de SAN

Entretanto, as blendas PBT30/SAN, aparentemente, não apresentam uma clara alteração do diâmetro médio das partículas de SAN conforme aumenta a concentração deste polímero nas blendas, o que sugere que, nestas blendas, o processo de coalescência é inibido de alguma forma, um

comportamento que pode estar associado ao fato de a razão de viscosidade ser próxima de 1, à taxa de cisalhamento de 68s^{-1} (Tabela 5.8).

Desde que as curvas mostradas na Figura 5.27 aparentemente tendem a nivelar quando a concentração de SAN é diminuída, pode-se fazer a suposição de que o processo de coalescência é praticamente desprezível para 1% de concentração em massa de SAN. Portanto, para blendas com 1% de concentração em massa de SAN, o tamanho das partículas dispersas depende exclusivamente do processo de cominuição.

De acordo com a teoria de Taylor [41, 102, 103], o tamanho da gota é definido pelo balanço entre a tensão interfacial e a tensão de cisalhamento externo. Em função deste balanço, o tamanho da gota máximo ($D_{\text{máx}}$) que apresenta um comportamento estável seria dado por:

$$D_{\text{máx}} = \frac{4\nu_{12}(p+1)}{\dot{\gamma}\eta_m\left(\frac{19}{4}p+4\right)} \quad (5.1)$$

onde ν_{12} é a tensão interfacial, η_m é a viscosidade da matriz (PBT), $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, p é a razão de viscosidade ($p = \eta_d / \eta_m$), e η_d é a viscosidade da fase dispersa (SAN). A equação 5.1 é válida somente para fluidos Newtonianos em campo de cisalhamento simples; ela pode também ser usada como base qualitativa para a análise da cominuição em blendas poliméricas.

Assumiu-se que o tamanho das partículas de SAN depende exclusivamente do processo de cominuição com concentração em massa de 1% de SAN, e é interessante comparar os diâmetros experimentais das partículas nesta concentração com o cálculo do diâmetro utilizando-se a relação de Taylor (equação 5.1).

Levando-se em conta a geometria do misturador interno utilizado, a máxima taxa de cisalhamento aplicada no fundido foi calculada em 68s^{-1} , na rotação de 50rpm. Determinaram-se, desta forma, a viscosidade da matriz (η_m) e a razão de viscosidade da blenda (p) nesta taxa de cisalhamento. O valor da tensão interfacial (ν_{12}) foi obtido (Tabela 5.5). Assim, o limite do tamanho de partículas, utilizando-se a equação de Taylor foi determinado para as blendas com PBT20, PBT30 e PBT40 (Tabela 5.9).

Tabela 5.9 – Valores de tensão interfacial e razão de viscosidade das blendas PBT/SAN, viscosidade da matriz, taxa de cisalhamento aplicada e o limite do diâmetro calculado segundo a equação de Taylor

	PBT20/SAN	PBT30/SAN	PBT40/SAN
tensão interfacial ν_{12} (mN/m)	0,57	0,87	1,06
razão de viscosidade ρ	6,5	1,3	0,5
viscosidade da matriz η_m (N.s/m ²)	75,3	385,2	1071,5
taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	68	68	68
Diâmetro da gota D (μm)	0,10	0,03	0,01

Os valores dos limites de tamanho de partícula segundo a equação de Taylor são significativamente menores do que os medidos. Sundararaj e Macosko [08] e Wildes [05] observaram estas largas discrepâncias em outras blendas poliméricas preparadas em misturador interno, que podem ser parcialmente explicadas para uma coalescência residual na concentração de 1% de SAN. Além disso, a teoria de Taylor não leva em consideração os efeitos não-Newtonianos (viscoelasticidade) dos polímeros. Esses efeitos tendem a dificultar o processo de cominuição, pois a elasticidade da partícula no estado fundido, como as forças interfaciais, resiste às forças de cisalhamento.

Quando as taxas de cominuição (equação 2.24) e as taxas de coalescência (equação 2.25) se equilibram, pode-se obter um diâmetro de equilíbrio das partículas de fases dispersas que pode ser equacionado como na equação 2.26. Essa equação indica que o diâmetro de equilíbrio da gota deveria aumentar com a concentração e com o coeficiente da tensão interfacial, e diminuir com a tensão de cisalhamento. Como é mostrado por Huneault et al. [102] na equação 5.2:

$$D_{eq} = D_{eq}^0 + \left(6C \kappa_{crit} t_b^* \phi^{8/3}\right)^{1/2} \Rightarrow D_{eq} = D_{eq}^0 + C_T \phi^{4/3} \quad (5.2)$$

onde D_{eq}^0 é o diâmetro da gota para $\phi=0$, C é uma constante de coalescência, κ_{crit} é o número de capilaridade crítica, t_b^* é o tempo reduzido para alcançar o processo de cominuição, ϕ é a fração volumétrica da fase, e C_T é uma constante independente de ϕ e proporcional à constante de coalescência.

Na equação 5.2, sabe-se κ_{crit} e t_b^* são constantes em função das expressões deduzidas por Taylor; pode-se então chamar de uma constante C_T . Dessa forma, pode-se determinar o valor de C_T através do gráfico do diâmetro de equilíbrio da gota (D_{eq}) em função da fração volumétrica da gota (ϕ). Sabendo-se o valor de C_T , pode-se calcular o valor da constante de coalescência C do sistema em estudo.

Na Figura 5.28, podem-se determinar equações através de regressão linear entre os resultados de diâmetro numérico médio da fase dispersa em função da fração volumétrica da fase dispersa. Bons resultados de coeficiente de correlação linear, R^2 , igual a 0,97 e 0,95, respectivamente para as blendas PBT20/SAN e PBT40/SAN foram encontrados. Entretanto, a blenda PBT30/SAN não apresentou uma boa correlação dos resultados de diâmetro numérico médio em função da fração volumétrica da fase dispersa, isto é, R^2 foi igual a 0,32.

As constantes de coalescência das blendas poliméricas PBT20/SAN e PBT40/SAN foram 7,8 e 4,8, respectivamente. Verifica-se, dessa forma, que a blenda PBT20/SAN composta da matriz de mais baixa viscosidade apresenta uma taxa de coalescência maior que a blenda PBT40/SAN, em função do aumento da fração volumétrica.

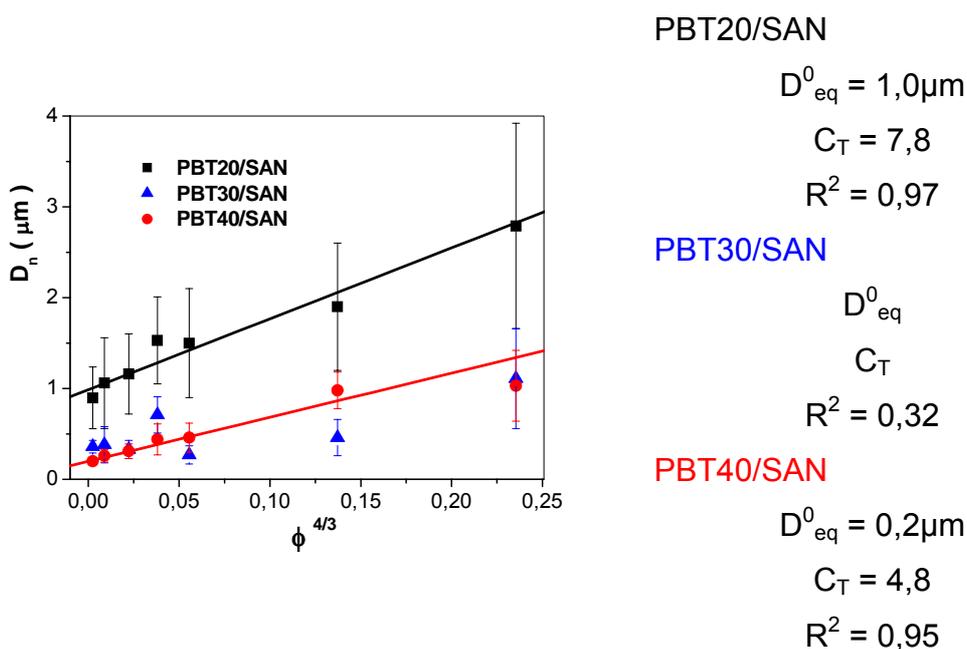


Figura 5.28 – Diâmetro numérico médio das partículas em função da fração volumétrica de SAN, utilizando-se uma regressão linear nos resultados experimentais

onde R^2 é o coeficiente de correlação obtido por regressão linear.

5.5.4 Análise morfológica das blendas PBT/SAN compatibilizadas

A Figura 5.29 apresenta as fotomicrografias das blendas PBT/SAN compatibilizadas com MMA-GMA-EA, misturadas em reômetro de torque Haake em função da concentração da fase dispersa e das matrizes de PBT com diferentes viscosidades.

O PBT de menor massa molar, o PBT20, mostra um tamanho de partículas mais grosseiro em relação ao PBT30 e PBT40, mesmo com a adição de um compatibilizante reativo ao sistema.

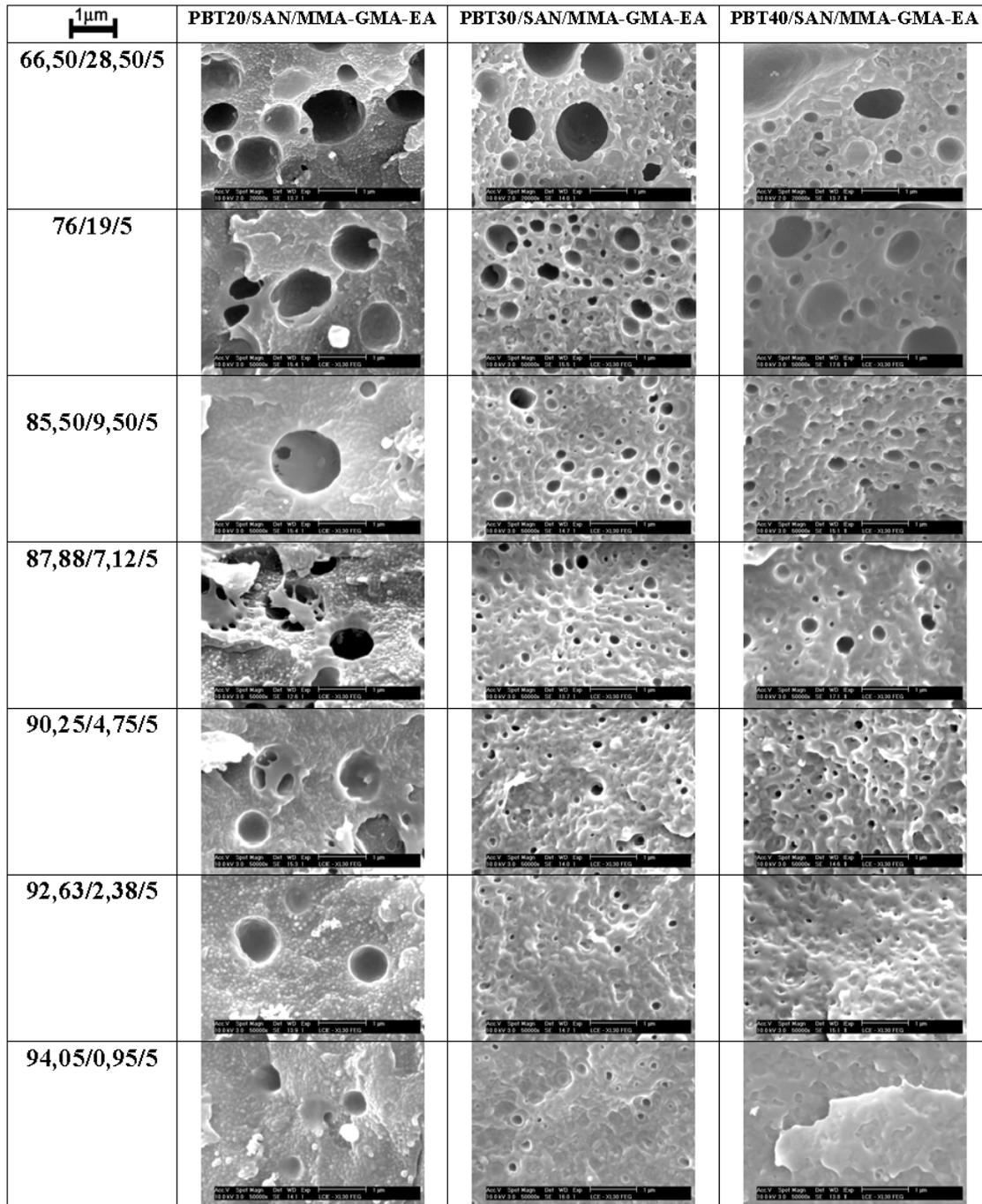


Figura 5.29 – Fotomicrografias da blenda PBT/SAN/MMA-GMA-EA com a extração da fase dispersa de SAN/MMA-GMA-EA com THF obtido por MEV das amostras misturadas em reômetro de torque Haake, à temperatura de 240°C e 50 rpm

Pode-se observar, na Figura 5.30, que os compatibilizantes reativos

MMA-GMA-EA incorporados, mesmo em blendas com 30% de fase dispersa e com uma razão de viscosidade muito maior que 1, não apresentaram tamanho médio das partículas de SAN muito acima de $0,8\mu\text{m}$ de diâmetro.

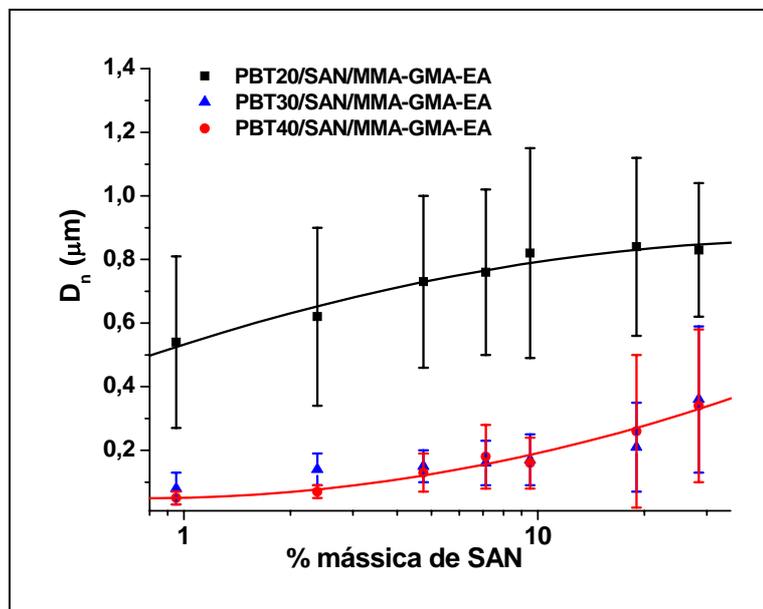


Figura 5.30 – Diâmetro médio das partículas em função da porcentagem em massa de SAN

Verifica-se, na Tabela 5.10, que o tamanho de partículas para a blenda com 28,5% de SAN com MMA-GMA-EA é próximo do da blenda com 1% de SAN sem MMA-GMA-EA. Assumindo-se que o aumento do tamanho da partícula de SAN na blenda sem MMA-GMA-EA é exclusivamente devido ao processo de coalescência, esses resultados conduzem à conclusão de que o MMA-GMA-EA elimina totalmente o nível de coalescência que ocorre quando a concentração de SAN é aumentada de 1% a 30% em massa.

A redução do tamanho de partículas é mais nitidamente notada em blendas PBT20/SAN. Com 30% de fase dispersa sem compatibilizante, esse tamanho é de $2,79\mu\text{m}$; com compatibilizante ele se reduz para $0,83\mu\text{m}$ de diâmetro. O que se encontra na mesma faixa de tamanho da blenda PBT20/SAN com 1% de fase dispersa sem adição do agente compatibilizante.

Tabela 5.10 – Diâmetro numérico médio (D_n) das partículas de fases dispersas das blendas PBT/SAN e PBT/SAN/MMA-GMA-EA em função da composição

PBT/SAN/MMA-GMA-EA (Composição)	D_n (μm)		
	PBT20	PBT30	PBT40
99/1/0	0,90 \pm 0,34	0,36 \pm 0,07	0,20 \pm 0,04
94,05/0,95/5	0,54 \pm 0,27	0,08 \pm 0,05	0,05 \pm 0,02
97,5/2,5/0	1,06 \pm 0,50	0,38 \pm 0,20	0,26 \pm 0,07
92,63/2,38/5	0,62 \pm 0,28	0,14 \pm 0,05	0,07 \pm 0,02
95/5/0	1,16 \pm 0,44	0,33 \pm 0,10	0,31 \pm 0,08
90,25/4,75/5	0,73 \pm 0,27	0,15 \pm 0,05	0,13 \pm 0,06
92,5/7,5/0	1,53 \pm 0,48	0,71 \pm 0,20	0,44 \pm 0,17
87,88/7,12/5	0,76 \pm 0,26	0,16 \pm 0,07	0,18 \pm 0,10
90/10/0	1,50 \pm 0,60	0,27 \pm 0,10	0,46 \pm 0,16
85,5/9,5/5	0,82 \pm 0,33	0,17 \pm 0,08	0,16 \pm 0,08
80/20/0	1,90 \pm 0,70	0,46 \pm 0,20	0,98 \pm 0,20
76/19/5	0,84 \pm 0,28	0,21 \pm 0,14	0,26 \pm 0,24
70/30/0	2,79 \pm 1,13	1,11 \pm 0,55	1,03 \pm 0,39
66,50/28,5/5	0,83 \pm 0,21	0,36 \pm 0,23	0,34 \pm 0,24

Como esperado, o MMA-GMA-EA promove uma diminuição do tamanho das partículas, um resultado que sugere que este copolímero atua reativamente com o PBT durante a mistura do fundido, originando um copolímero enxertado (PBT-*g*-(MMA-GMA-EA)) que estabiliza estericamente a partícula de SAN, obstruindo o processo de coalescência por alguma extensão [08].

5.5.5 Trabalho complementar da análise morfológica das blendas PBT/SAN compatibilizadas

Num trabalho futuro, sobre coalescência em um nível mais criterioso da

blenda PBT/SAN/MMA-GMA-EA deve-se utilizar uma estratégia de formulação em que se varia a formulação da fase dispersa SAN+MMA-GMA-EA mantendo uma relação constante dos componentes SAN e MMA-GMA-EA. Desta forma, conserva-se a densidade de compatibilizante que estaria atuando na interface da blenda PBT/SAN independentemente da composição de fase dispersa.

Uma outra possibilidade seria o trabalho desenvolvido por Larocca [19]. Ele sintetizou os compatibilizantes reativos MMA-GMA-EA utilizando as polimerizações dos monômeros através de dois processos em alta e em baixa conversão.

A polimerização radicalar em alta conversão que foi utilizada neste trabalho de doutorado tem a grande vantagem de levar o processo a um rendimento de aproximadamente 80%, tornando o potencialmente viável para se obter grandes quantidades de material. Entretanto, não se tem um controle adequado da massa molar para diferentes concentrações de GMA no copolímero MMA-GMA-EA. Por isso, Larocca utilizou também a polimerização em baixa conversão.

Para investigar os efeitos da massa molar do copolímero reativo, Larocca preparou as blendas PBT/SAN/MMA-GMA-EA com composições 80/15/5 em massa, utilizando o agente de compatibilização MMA-GMA-EA sintetizado em baixa e em alta conversão. O MMA-GMA-EA, que foi sintetizado em alta conversão, foi fracionado utilizando-se clorofórmio e metanol como solvente e não-solvente deste copolímero. No experimento de Larocca foi utilizada a fração de mais alta massa molar do copolímero, que foi previamente fracionada.

Na Figura 5.31, apresenta-se a comparação das morfologias das blendas PBT/SAN/MMA-GMA-EA utilizando-se os agentes de compatibilização MMA-GMA-EA sintetizados por ambos os processos de síntese. A Figura 5.31a mostra a blenda PBT40/SAN N compatibilizada com agente de compatibilização sintetizada em alta conversão e fracionada, utilizando-se a fração de maior massa molar. A Figura 5.31b apresenta a blenda PBT40/SAN N compatibilizada com o agente de compatibilização sintetizada em baixa conversão.

Larocca verificou uma diferença entre as morfologias das blendas: as que foram compatibilizadas com um compatibilizante sintetizado em baixa conversão apresentavam partículas dispersas muito pequenas de aproximadamente 40nm; que não pode ser verificado na fotomicrografia da Figura 5.29a.

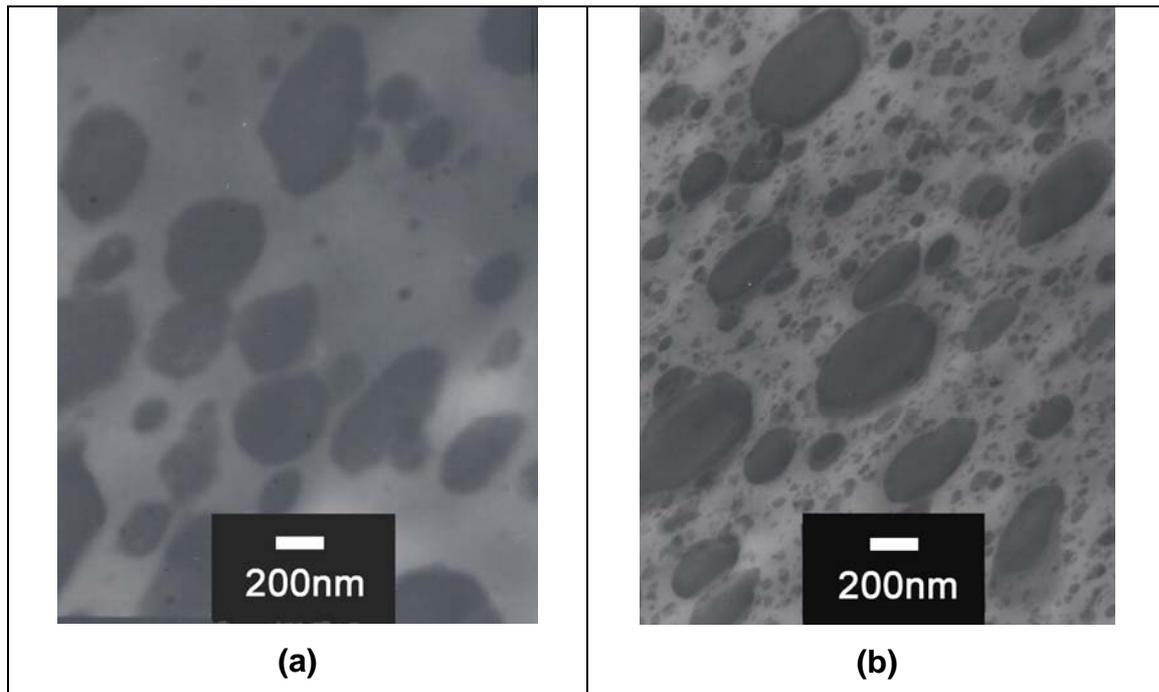


Figura 5.31 – Fotomicrografias das blendas PBT/SAN/MMA-GMA-EA em composição 80/15/5: (a) MMA-GMA-EA sintetizado em alta conversão e fracionada; (b) MMA-GMA-EA sintetizado em baixa conversão [19]

Com a apresentação desse trabalho desenvolvido por Larocca [19], pode-se tirar uma dúvida sobre as nanopartículas (partículas em escala nanométrica) que foram quantificadas na Tabela 5.11, como por exemplo, para a blenda PBT40/SAN/MMA-GMA-EA, que apresenta um tamanho de partículas mínimo em torno de $0,02\mu\text{m}$, isto é, 20nm de diâmetro.

As partículas finas mostradas na Figura 5.31b podem ser interpretadas como mistelas formadas por agregados de copolímeros enxertados PBT-g-(MMA-GMA-EA), o qual foi primeiramente formado na interface PBT/SAN e subsequentemente disperso na matriz PBT. Essas dispersões podem ter sido

promovidas por forças de cisalhamento externo na matriz durante a mistura do fundido, o qual poderia ter arrancado o copolímero enxertado da interface da matriz.

Este mecanismo de extração pode ter provavelmente ocorrido com o MMA-GMA-EA de baixa massa molar, pois é esperada a redução do nível de emaranhamento das cadeias de MMA-GMA-EA nas cadeias de SAN, pois a massa molar do MMA-GMA-EA é menor. Este mecanismo foi proposto anteriormente para blendas reativas de poliamida/polisulfona, em que foi observada a presença de micelas na morfologia [104, 105].

Uma outra possível causa da dispersão de miscelas é a formação de interface rugosa durante o processamento. Se uma interface torna-se altamente rugosa, ela pode originar as micelas que são envolvidas na matriz pela ação do campo cisalhante.

A rugosidade da interface e a conseqüente formação de micelas ocorrem quando a tensão interfacial aproxima-se de zero, uma condição que pode ser encontrada quando a interface possui regiões altamente densas com copolímeros interfaciais [106, 61]. O “*crowding*” (densificação) pelos copolímeros é mais facilmente encontrado usando-se copolímeros reativos de baixa massa molar.

Como a reação na interface ocorre continuamente, os copolímeros enxertados continuam aumentando a barreira de energia para a difusão de mais copolímeros reativos para a interface, e a difusão de copolímeros para a interface torna-se cada vez mais difícil. Entretanto, devido à difusividade maior das moléculas dos copolímeros reativos de baixa massa molar, elas são mais capazes de penetrar e continuar a reação aumentando a porcentagem de copolímeros na interface, tornando a interface saturada [107].

Portanto, especula-se que a massa molar do MMA-GMA-EA sintetizado em baixa conversão é suficientemente baixa para promover uma interface “*crowded*” (densificado) e, portanto, uma interface rugosa.

Uma evidência da ocorrência da continuidade da reação é vista por reometria de torque das misturas destas blendas. A Figura 5.32 mostra as curvas de medidas de torque em função do tempo e temperatura das blendas

com MMA-GMA-EA sintetizado por alta e baixa conversão.

Pode-se ver que, enquanto a curva de torque com o compatibilizante de alta conversão aparentemente estabiliza depois de 3 minutos de experimento, a curva da blenda que utiliza um compatibilizante de baixa conversão continua a aumentar, indicando uma continuidade de reação, tomando como suposição que o nível de torque é proporcional à viscosidade, assim como da quantidade de copolímero enxertado formado. Deveria ser observado que uma maior viscosidade do fundido para blendas com MMA-GMA-EA de baixa conversão não é devida aos efeitos de temperatura do fundido, pois a Figura 5.32 mostra que as curvas de temperatura são muito semelhantes.

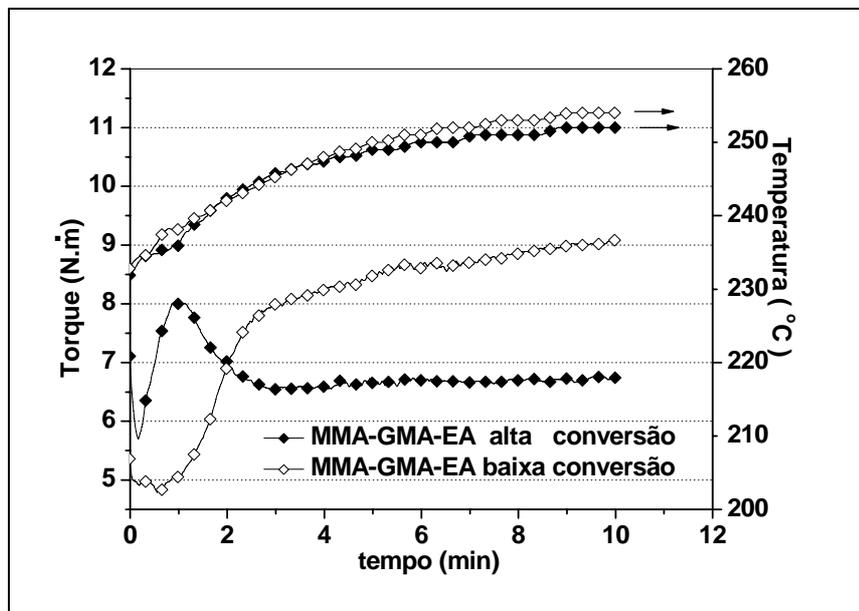


Figura 5.32 – Curvas de torque em função do tempo e temperatura dentro de um misturador interno de PBT/SAN/MMA-GMA-EA para as blendas com MMA-GMA-EA de baixa e de alta conversão [19]

5.6 Análise do comportamento reológico e morfológico dos materiais e de suas misturas processadas em reômetro capilar

5.6.1 Reometria capilar

Até o item anterior, procurou-se compreender melhor os comportamentos reológicos e morfológicos da blenda PBT/SAN com e sem a adição de compatibilizante, a um limite de taxa de cisalhamento não superior a 100s^{-1} . Nessa etapa, utiliza-se a análise dos ensaios em reometria capilar para estudar o comportamento da blenda binária PBT/SAN a altas taxas de cisalhamento em função da viscosidade da matriz e da razão de viscosidade da blenda binária PBT/SAN.

Estrategicamente, utilizaram-se os extremos de razão de viscosidade com a variação da massa molar da matriz, PBT, para analisar o comportamento de deformação da fase dispersa, formação de fibrilas, instabilidade e formação de gotas dispersas.

O SAN N foi utilizado neste trabalho como fase dispersa em substituição ao SAN77. A substituição foi realizada devido à quantidade em massa do copolímero SAN77 em estoque ser insuficiente para realizar a etapa de análise planejada. Desta forma, utilizou-se o SAN N, que apresenta ligeiras diferenças nas porcentagens de estireno e acrilonitrila em sua composição e de massa molar, como se pode verificar na Tabela 5.1.

Os dados de viscosidade a altas taxas de cisalhamento, à temperatura do fundido a 240°C mostraram que as curvas de viscosidade são bem similares, como se pode observar na Figura 5.33, e acredita-se que essas diferenças das curvas de viscosidade não podem provocar grandes mudanças de variações de razão de viscosidade para esse estudo.

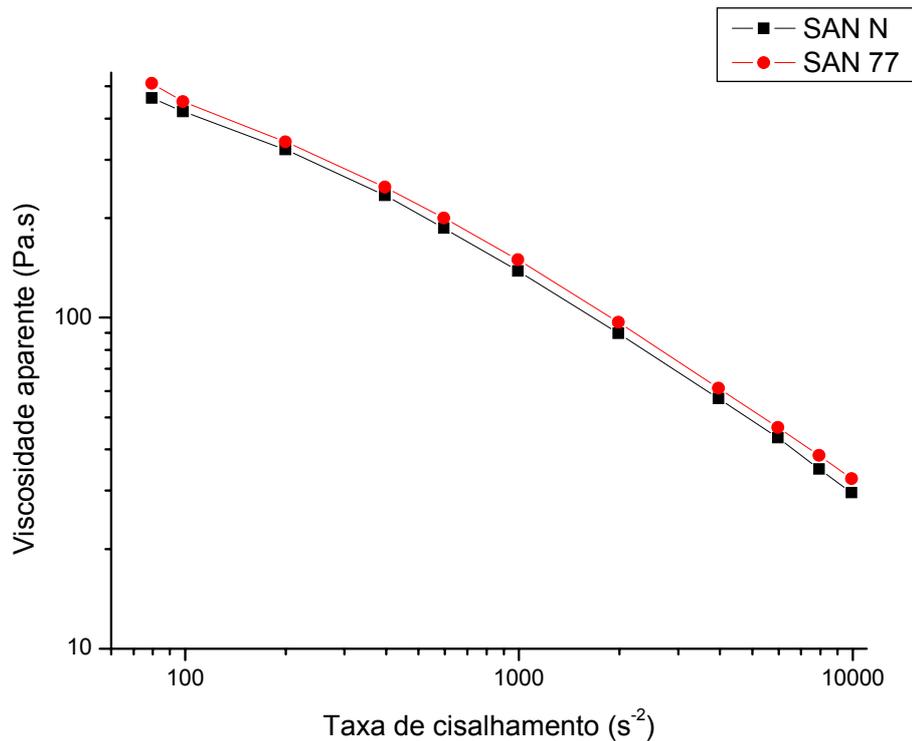


Figura 5.33– Curvas de reometria capilar dos polímeros SAN 77 da Bayer e SAN N da Nitriflex à temperatura de 240°C

A Figura 5.34 apresenta o comportamento da curva de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento obtida por reometria capilar a temperatura de 240°C para os polímeros, PBT20, PBT40, SAN N e para as blends PBT40/SAN N e PBT20/SAN N com composições de 20% em massa de fase dispersa.

O PBT20 apresenta um comportamento próximo ao Newtoniano a baixas taxas de cisalhamento e levemente pseudoplástico em taxas mais elevadas, enquanto que o SAN N é fortemente pseudoplástico em toda a faixa de taxa de cisalhamento. Uma inversão de viscosidade à taxa aproximada de $5000s^{-1}$ é verificada, e isso leva a razão de viscosidade do SAN N /PBT20 se aproximar da unidade a taxas extremamente altas e conduzir a valores menores que a unidade, favorecendo a quebra das partículas em equipamentos que trabalham em altas taxas de cisalhamento, como a moldagem por injeção.

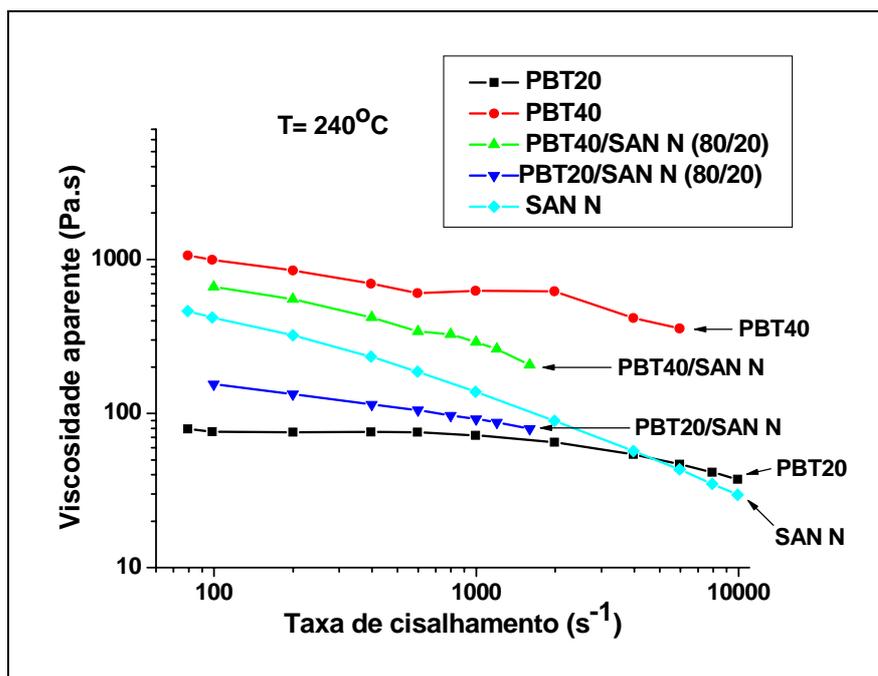


Figura 5.34 – Curvas de reometria capilar dos polímeros PBT20, PBT40, SAN N e das blendas desses polímeros com composição 80/20

O PBT40 apresenta um comportamento irregular da sua curva de viscosidade na faixa de taxa de cisalhamento mais ou menos entre 600 a 2000s^{-1} . Esse comportamento foi confirmado nas temperaturas de processamento de 250 e 260°C [108]. A blenda PBT40/SAN N apresenta um comportamento similar, entretanto menos intenso e na faixa de taxa de cisalhamento entre 600 a 800s^{-1} . Pode-se concluir que esse comportamento é uma característica da curva de viscosidade do PBT com massas molares mais elevadas.

O perfil de viscosidade do PBT40 foi sempre superior ao do SAN N, e a queda mais acentuada de viscosidade do SAN N em relação ao do PBT40 conduz a uma razão de viscosidade SAN N/PBT40 com tendência a valores próximos de zero. Portanto, segundo a teoria de Taylor que foi idealizada para materiais Newtonianos, esses valores de razão de viscosidade muito baixos para essa blenda PBT40/SAN N facilitam a formação de gotas dispersas menores.

Como era de se esperar, as curvas das blendas poliméricas PBT/SAN

apresentaram valores de viscosidades intermediárias às dos polímeros puros utilizados e com um menor grau de pseudoplasticidade da blenda em relação ao SAN.

A Tabela 5.11 mostra a razão de viscosidade da blenda PBT/SAN em função da viscosidade da matriz PBT20 e PBT40 e das diferentes taxas de cisalhamento aplicado. Neste estudo, foram utilizados dois extremos de razão de viscosidade: uma muito maior e uma outra muito menor que 1.

Pode-se verificar que a blenda SAN/PBT20 apresenta uma queda mais acentuada na razão de viscosidade em função da taxa de cisalhamento aplicada que a blenda SAN/PBT40.

O limite máximo de taxa de cisalhamento de 1600s^{-1} foi definido em função das dificuldades em se coletar e congelar as amostras na saída do capilar. A amostragem do extrudado no reômetro foi realizada fixando-se manualmente a taxa de cisalhamento e, nessa taxa, as amostras foram cortadas e congeladas na saída do capilar.

Tabela 5.11 – Razão de viscosidade entre o PBT e o copolímero SAN obtido por reometria capilar a 240°C

$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	Razão de viscosidade ($p_1 = \eta_{\text{SAN}}/\eta_{\text{PBT20}}$)	Razão de viscosidade ($p_2 = \eta_{\text{SAN}}/\eta_{\text{PBT40}}$)
100	5.5	0.4
200	4.2	0.4
400	3.1	0.3
600	2.5	0.3
800	2.1	0.3
1000	1.9	0.2
1200	1.8	0.2
1400	1.6	0.2
1600	1.5	0.2

5.6.2 Morfologia das blendas processadas através de reômetro capilar

A Figura 5.35 mostra as fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da seção paralela a direção do fluxo de um perfil circular extrudado do reômetro capilar.

Durante a elaboração da estratégia de análise de morfologia dessas amostras obtidas a partir do perfil extrudado, foi descartada a hipótese de realizar as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) devido às dificuldades de realização do corte em micrótomo à temperatura ambiente (como mostrado no Apêndice F) ou à fratura criogênica na direção do fluxo de um perfil circular (conforme indicado na Figura 4.7).

A análise por MET gerou algumas dificuldades experimentais na preparação das amostras, como por exemplo, não foi possível quantificar as dimensões das partículas dispersas e nem a posição em função da orientação de fluxo real das fotomicrografias.

O contraste obtido entre a matriz de PBT e a fase dispersa de SAN foi proporcionado pelo vapor de tetróxido de rutênio (RuO_4), que reage preferencialmente com os anéis aromáticos das unidades monoméricas de estireno do copolímero SAN. Esse aumento de densidade leva a um maior contraste entre a fase dispersa e a fase contínua em análises por microscopia eletrônica de transmissão [96, 109, 110].

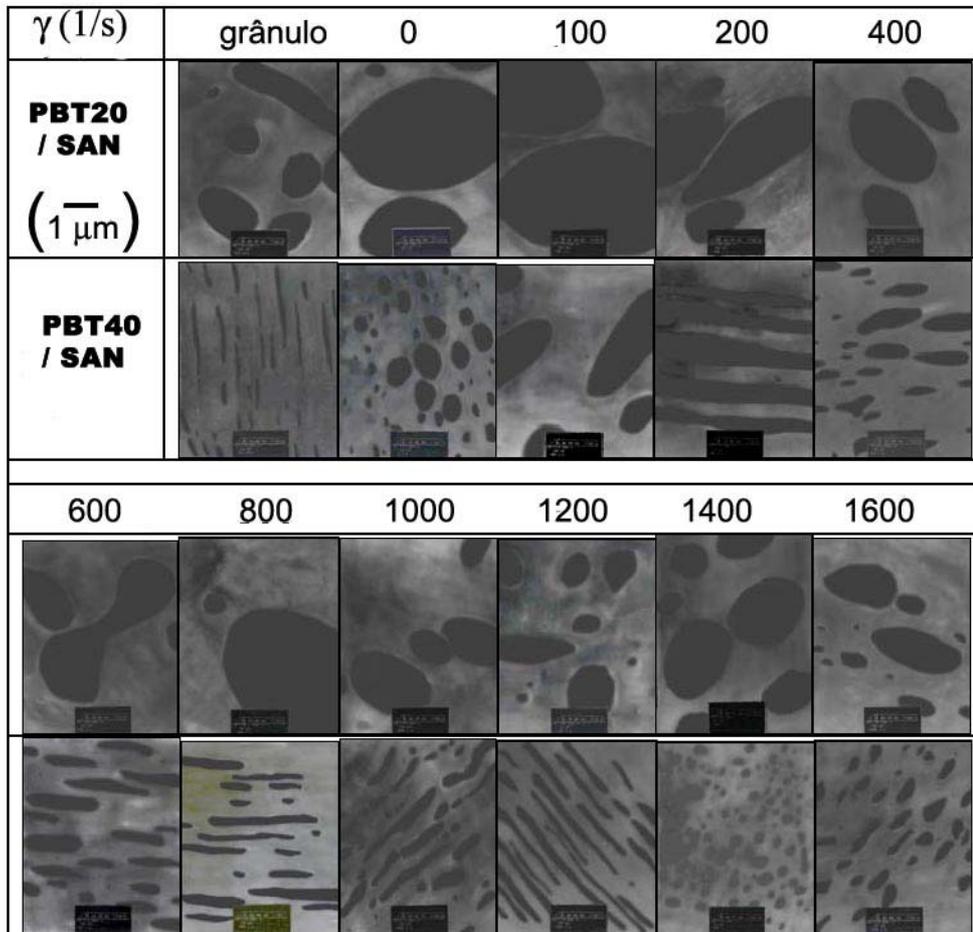


Figura 5.35 – Morfologia obtida por microscopia eletrônica de transmissão da blenda PBT/SAN processada em altas taxas de cisalhamento

A blenda PBT20/SAN mostra um desenvolvimento de morfologia muito similar em todas as taxas de cisalhamento aplicado, apresentando domínios grandes e formas irregulares de SAN na matriz de PBT. Por outro lado, blends PBT40/SAN mostram domínios de SAN altamente alongados que podem quebrar em finas partículas em função das taxas de cisalhamento aplicado.

As análises das fotomicrografias corroboram as análises realizadas apenas com as curvas de viscosidade dos polímeros utilizados no trabalho, pois a viscosidade da fase matriz PBT interferiu na razão de viscosidade da blenda polimérica e, assim, facilitou a formação e instabilidade das fibrilas e formação de gotas de fases dispersas mais refinadas.

As morfologias dos grânulos foram analisadas para verificar o tipo de morfologia obtida na saída da extrusora durante a preparação das blendas. A morfologia dos grânulos serviu como parâmetro de comparação das amostras obtidas à taxa de cisalhamento 0s^{-1} e, desta forma, pode verificar o efeito de coalescência em função do tempo de permanência dentro da câmara do reômetro capilar para a fusão e/ou amolecimento das blendas PBT/SAN.

As amostras obtidas à taxa de cisalhamento 0s^{-1} foram preparadas sendo deixadas na mesma temperatura e durante o mesmo tempo de permanência dentro do barril do reômetro capilar, e foram utilizadas como padrão do tamanho e forma dos domínios de fase dispersa inicialmente encontrados na blenda PBT/SAN.

As morfologias das blendas PBT20/SAN mostraram, em função das taxas de cisalhamento (com um aumento de 100 até 1600s^{-1}), os domínios de fases dispersas orientados na direção do fluxo de extrusão, apresentando uma redução dos tamanhos dos domínios de fases dispersas pouco acentuada. Espera-se que, à taxa de cisalhamento próxima de 5000s^{-1} (taxa de cisalhamento no qual inverte-se a viscosidade), ocorram a formação de fibrilas e quebras em gotas dispersas.

A blenda PBT40/SAN apresentou, à taxa de 100s^{-1} , uma orientação dos domínios de fase dispersa ligeiramente diferente da obtida para a blenda PBT20/SAN. Entretanto, como podemos verificar quando comparamos com a morfologia a taxa 0s^{-1} , antes de os domínios se alongarem na direção do fluxo ou provavelmente simultaneamente, ocorreu a coalescência dos domínios de fase dispersa (aumento do tamanho dos domínios de fase dispersa, quando se comparam as fotomicrografias obtidas às taxas de 0s^{-1} e de 100s^{-1}), geradas devido à distância entre as partículas e ao movimento do material dentro do barril do capilar. Nas taxas de cisalhamento superiores a 100s^{-1} , podem-se verificar, nitidamente, a formação de fibrilas, a instabilidade senoidal e a quebra em domínios dispersos a cada mudança de taxa de cisalhamento para a blenda PBT40/SAN.

Este capítulo de resultados e discussões dos estudos microrreológicos de blenda imiscível teve, como principais parâmetros, as medidas da massa

molar da matriz, PBT, que apresenta diretamente correlacionado com a viscosidade do polímero PBT e, conseqüentemente, com a razão de viscosidade da blenda PBT/SAN.

Verificou-se que a blenda PBT20/SAN, que possui uma matriz com uma viscosidade mais baixa, e, portanto, uma razão de viscosidade maior que 1, apresentou uma morfologia mais grosseira do que as outras blendas PBT/SAN. O diâmetro numérico médio das partículas foi quantificado, e as medidas mostraram que as blendas PBT30/SAN e PBT40/SAN apresentaram uma morfologia mais refinada, devido à razão de viscosidade ser igual e/ou menor que 1.

As blendas PBT/SAN revelaram um aumento da tensão interfacial com o aumento da massa molar da matriz PBT. Entretanto, esse comportamento é contraditório devido ao fato de que a redução da tensão interfacial conduz à redução do tamanho da fase dispersa. Essa redução leva o limite do tamanho das partículas ao nível molecular, tornando o sistema miscível.

Pode-se verificar, através de vários estudos, que a fase dispersa SAN fornece uma estabilização térmica à blenda PBT/SAN em função dos resultados da análise de viscosidade realizada.

A blenda PBT20/SAN, que apresentou a razão de viscosidade maior que 1, mostrou uma maior taxa de coalescência em função do aumento da fase dispersa, isto é, redução da distância interpartículas, aumentando, assim, a probabilidade do encontro entre as duas levando a coalescência.

A adição do agente de compatibilização levou a blenda PBT/SAN a reduzir o diâmetro numérico médio das partículas, em função da supressão da coalescência.

6 CONCLUSÕES

O estudo do comportamento microrreológico da blenda binária PBT/SAN sem e com a utilização do agente de compatibilização MMA-GMA-EA pode ser considerado satisfatório.

Através deste estudo, pode-se verificar que:

i) Blendas PBT/SAN com razão de viscosidade muito menor que 1 mostraram uma morfologia mais finamente dispersa, enquanto que blendas PBT/SAN com razão de viscosidade maior que 1 revelaram a uma forte coalescência da fase dispersa SAN.

ii) O aumento da tensão de cisalhamento conduz à formação de fibrilas e à quebra dos domínios de fases dispersas SAN das blendas PBT/SAN que apresentam razão de viscosidade menor que 1. Mas para blendas PBT/SAN que apresentam razão de viscosidade maior que 1 ocorre a formação de domínios de fase dispersa mais grosseira até à taxa de cisalhamento (1600s^{-1}) em que foi analisada.

iii) A tensão interfacial das blendas estudadas aumenta com a elevação da massa molar da matriz utilizada.

iv) Neste trabalho, concluiu-se, ainda, que a morfologia para as blendas PBT/SAN é função da seguinte hierarquia de efeitos: razão de viscosidade > tensão de cisalhamento > tensão interfacial para as condições que foram utilizadas no trabalho.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Na continuação do trabalho de estudos microrreológicos em altas taxas de cisalhamento em reômetro capilar, é necessário realizar uma pesquisa do inchamento do extrudado na saída do capilar da blenda PBT/SAN em função da massa molar dos polímeros.
2. Realizar um estudo quantitativo mais detalhado, que pode ser feito através de MEV, das morfologias obtidas a altas taxas de cisalhamento em reômetro capilar. Entretanto, para realizar essa etapa, é necessário o uso de um micrótomo que possui o acessório de criogenia.
3. Realizar um estudo do compatibilizante utilizando com a variação da porcentagem de GMA e o controle da massa molar do compatibilizante reativo MMA-GMA-EA. Posteriormente, realizar estudos em reometria de torque em reômetro Haake, em reometria a baixas taxas de deformação, e análises de morfologia por MEV, para estudos de supressão de coalescência.
4. Realizar um estudo em reologia a baixas taxas de deformação, utilizando um sistema de placas paralelas planas adaptadas a um sistema de aquisição de imagem em tempo real do desenvolvimento de morfologia em blendas compatibilizadas.
5. Realizar um estudo de análise termogravimétrica para o MMA-GMA-EA, utilizando-se como variável o tempo, fixando uma temperatura constante que deve ser definida em função da temperatura utilizada durante a etapa de mistura por extrusão. Desta forma, podem-se determinar temperaturas de uso e eficiência do MMA-GMA-EA em função da degradação térmica gerada durante o processamento.
6. Realização de um estudo de distância interfacial utilizando-se microscopia eletrônica de força atômica (AFM). Podem-se obter alguns indícios de detalhes estrutural do tamanho da interface em função da massa molar na blenda PBT/SAN.
7. Determinar quantitativamente os grupos finais de cadeia, carboxílicos e hidroxílicos, dos polímeros PBT20, PBT30 e PBT40 para avaliar com

maior precisão a reatividade com os grupos epóxi do terpolímero MMA-GMA-EA.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01 - PAUL, D.R.; BUCKNALL, C.B. **Introduction in Polymer Blends**, vol 1: Formulation, New York, John Wiley & Sons, pp. 1-14, 2000.

02 - PAUL, D.R.; BARLOW, J.W.; KESKKULA, H. **Polymer Blends In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York; John Wiley & Sons; vol.12, pp.399-461, 1988.

03 - FAVIS, B.D.; WILLIS, J.M. Phase Size / Composition Dependence in Immiscible Blends: Experimental and Theoretical Considerations. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, vol.28,.pp.2259 – 2269, 1990.

04 - BU, W.; HE, J. The effect of mixing time on the morphology of immiscible polymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, vol.62, pp.1445-1456, 1996.

05 - WILDES, G.; KESKKULA, H; PAUL, D.R. Morphology of PC/SAN blends: Effect of reactive compatibilization, SAN concentration, processing, and viscosity ratio. **Journal Polymer Science: Part B: Polymer Physics**. vol.37, pp.71-82, 1999.

06 - UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**. New York; Hanser Publishers; 1989, 356p.

07 - JEON, H.K.; KIM, J.K. Morphological development with time for immiscible polymer blends with an in situ compatibilizer under controlled shear conditions. **Polymer**, vol.39, n.25, pp.6227-6234, 1998.

08 - SUNDARARAJ, U.; MACOSKO, C.W. Drop breakup and coalescence in polymer blends: The effects of concentration and compatibilization. **Macromolecules**, vol.28, pp.2647-2657, 1995.

09 - JADHAV, J.Y.; KANTOR, S.W. **Thermoplastic polyesters in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.** John Wiley & Sons, 2^o ed., vol.12, pp.217-256, 1985.

10 - HAGE, E.; HALE, W.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Impact modification of poly(butylene terephthalate) by ABS materials. **Polymer**, vol.38, pp.3237-3250, 1997.

11 - HALE, W.R.; PESSAN, L.A.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Effect of compatibilization and ABS type on properties of PBT/ABS blends. **Polymer**, vol.40, pp.4237-4250, 1999.

12 - HALE, W.; LEE, J.H.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Effect of PBT melt viscosity on the morphology and mechanical properties of compatibilized and uncompatibilized blends with ABS. **Polymer**, vol.40, pp.3621-3629, 1999.

13 - HALE, W.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Effect of crosslinking reactions and order of mixing on properties of compatibilized PBT/ABS blends. **Polymer**, vol.40, pp.3665-3676, 1999.

14 - HALE, W.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Compatibilization of PBT/ABS blends by methyl methacrylate - glycidyl methacrylate - ethyl acrylate terpolymers. **Polymer**, vol.40, pp.365-377, 1999.

15 - HALE, W.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Fracture behavior of PBT-ABS blends compatibilized by methyl methacrylate-glycidyl methacrylate-ethyl acrylate terpolymers. **Polymer**, vol.40, pp.3353-3365, 1999.

16 - MANTOVANI, G.L. **Compatibilização por Extrusão Reativa de Blendas Poliméricas PBT/ABS e Estudo da Estabilização da Morfologia de Fases.** DEMa-UFSCar, Tese de Doutorado, 2002, 241p.

17 - ITO, E.N.; PESSAN, L.A.; COVAS, J.A.; HAGE JR., E. Analysis of the morphological development of PBT/ABS blends during the extrusion and injection molding processes. **International Polymer Processing**, vol. XVIII, pp.376-381, 2003.

18 - ITO, E.N.; PESSAN, L.A.; COVAS, J.A.; HAGE JR., E. Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. XIV, pp.83-92, 2004.

19 - LAROCCA, N.M. **Tenacificação do poli(tereftalato de butileno) (PBT) através da incorporação de acrilonitrila-EPDM- estireno (AES) e de compatibilizantes reativos**. DEMa-UFSCar, Tese de Doutorado, 2004, 201p.

20 - LAROCCA, N.M.; HAGE JR., E.; PESSAN, L.A. Toughening of poly(butylene terephthalate) by AES terpolymer. **Polymer**, vol.45, pp.5265-5277, 2004.

21 - LAROCCA, N.M.; HAGE JR., E.; PESSAN, L.A. Effect of reactive compatibilization on the properties of poly(butylene terephthalate)/acrylonitrile-ethylene-propylene-diene-styrene blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 43, pp.1244,-1259, 2005.

22 - TUCKER III, C.L.; MOLDENAERS, P. Microstructural evolution in polymer blends. **Annual Reviews Fluid Mechanical**, vol.34, pp.181-210, 2002.

23 - LEPERS, J.-C.; FAVIS, B.D.; LACROIX, C. – The Influence of Partial Emulsification on Coalescence Suppression and Interfacial Tension Reduction in PP/PET Blends – **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, vol. 37, pp. 939-951, 1999.

24 - WU, S. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: interfacial and rheological effects. **Polymer Engineering and Science**, vol.27, pp.335-343, 1987.

25 - VISSCHER, E.J.; WILLEMSE, R.C. Interfacial tension of polypropylene/polystyrene: Degradation of polypropylene. **Polymer Engineering and Science**, vol. 39, pp.1251-1256, 1999.

26 - CHAPLEAU, N.; FAVIS, B.D.; CARREAU, P.J. Measuring the interfacial tension of polymers in the presence of an interfacial modifier: migrating the modifier to the interface. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, vol.36, pp.1947-1958, 1998.

27 - XING, P., BOUSMINA, M., RODRIGUES, D.; KAMAL, M.R. Critical experimental comparison between five techniques for the determination of interfacial tension in polymer blends: Model system of polystyrene/Polyamide-6. **Macromolecules**, vol.33, pp.8020-8034, 2000.

28 - MORITA, A.T. **Morfologias de misturas poliméricas ternárias em função das tensões interfaciais entre seus componentes**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado, 2002, 126p.

29 - OLABISI, O.; ROBESON, L.M.; SHAW, M.T. **Polymer-polymer miscibility**, Academic Press, New York, 1979, 370p.

30 - PAUL, D.R.; BARLOW, J.W. A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends. **Polymer**, v.25, p.487-494, 1984.

31 - BRETAS, R.E.S.; DÁVILA, M.A.: **Reologia de Polímeros Fundidos**, 2°.ed., Editora da UFSCar, São Carlos, 2005.

32 - BRETAS, R.E.S.; SCURACCHIO, C.H. Reometria de placas paralelas e cone-placa. **In: Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Editado por S.V. Canevarolo Jr., Artliber Ed., São Paulo, pp.385-404, 2004.

33 - MIDDLEMAN, S. **Fundamentals of Polymer Processing**. McGraw-Hill Book Company, New York, 1977, 525p.

34 - UTRACKI, L.A. e KAMAL, M.R. The rheology of polymer alloys and blends. **In: Polymer blends handbook**. Kluwer Academic Publishers, London, pp.449-546, 2002.

35 - PEARSON, J.R.A. **Mechanics of Polymer Processing**. Elsevier Applied Science Publishers, New York, 1985, 712p.

36 - TADMOR, Z.; GOGOS, C.G. **Principles of polymer processing**. John Wiley & Sons, New York, 1979, 736p.

37 - ELMENDORP, J. J. A Study on Polymer Blending Microrheology, **Polymer Engineering and Science**, vol. 26, pp.418 -426, 1986.

38 - BUCKNALL, C.B. **Toughened Plastics**. London, Applied Science Publishers LTD., 1977, 359p.

39 - UTRACKI, L.A.; SHI, Z. H. Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part I: Dispersion and Coalescence – A Review. **Polymer Engineering and Science**, vol.32, pp.1824-1833, 1992.

40 - HAN, C. D. **Multiphase Flow in Polymer Processing**. New York, Academy Press, 1981, 459p.

41 - TAYLOR, G.I. The formation of emulsions in Definable Fields of flow. **Proc.**

Royal Society, Vol. CXLVI-A, pp. 501-521, 1934.

42 - ELMENDORP, J.J.; MAALCKE, R.J. – A Study on Polymer Blending Microrheology: Part 1. **Polymer Engineering and Science**, vol. 25, pp.1041-1047, 1985.

43 - ELMENDORP, J.J.; VAN DER VEGT, A.K. A Study on Polymer Blending Microrheology: Part IV. The Influence of Coalescence on Blend Morphology Origination. **Polymer Engineering and Science**, vol. 26, pp.1332-1338, 1986.

44 - LYU, S.; BATES, F.S.; MACOSKO, C.W. Coalescence in polymer blends during shearing. **AIChE Journal**, vol. 46, pp. 229-238, 2000.

45 - LYU, S.; BATES, F.S.; MACOSKO, C.W. Modeling of coalescence in polymer blends. **AIChE Journal**, vol. 48, pp. 7-14, 2002

46 - VERDIER, C. The influence of the viscosity ratio on polymer droplet collision in quiescent blends. **Polymer**, vol.42, pp.6999-7007, 2001.

47 - MACOSKO, C.W.; GUÉGAN, P.; KHANDPUR, A.K.; NAKAYAMA, A.; MARECHAL, P.; INOUE, T. – Compatibilizers for melt blending: Premade block copolymers. **Macromolecules**, vol. 29, pp. 5590-5598, 1996.

48 - LYU, S.; JONES, T.D.; BATES, F.S.; MACOSKO, C.W. Role of block copolymers on suppression of droplet coalescence – **Macromolecules**, vol. 35, pp. 7845-7855, 2002.

49 - KIM, J.K.; JEONG, W.-Y. – Measurement of contact angles and interfacial tensions of a reactive polymer blend using the Neumann Triangle method. **Polymer**, vol. 42, p. 4423-4432, 2001.

50 - FLEISCHER, C.A.; MORALES, A.R.; KOBERSTEIN, J.T. – Interfacial

Modification through End Group Complexation in Polymer Blends. **Macromolecules**, vol. 27, p. 379-385, 1994.

51 - LOMELLINI, P.; MATOS, M.; FAVIS, B.D. – Interfacial modification of polymer blends- the emulsification curve: 2. Predicting the critical concentration of interfacial modifier from geometrical considerations. **Polymer**, vol. 37, pp. 5689-5694, 1996.

52 - JEON, H.K.; KIM, J.K. – The Effect of the Amount of in Situ Formed Copolymers on the Final Morphology of Reactive Polymer Blends with an In Situ Compatibilizer. **Macromolecules**, vol. 31, pp. 9273-9280, 1998.

53 - JEON, H.K.; TAEK O, H.; KIM, J.K.- Characterization of the graft copolymers formed in situ in reactive blends. **Polymer**, vol. 42, pp. 3259-3270, 2001.

54 - LINDT, J.T.; GHOSH, A.K. Fluid Mechanics of the Formation of Polymer Blends. Part I: Formation of Lamellar Structures. **Polymer Engineering and Science**, v.32, n.24, pp.1802-1813, 1992.

55 - GEBHARD SCHRAMM **A practical approach ro rheology and rheometry**. Gebrueder Haake, Karlsruhe, cap.10, 1994.

55 - XANTHOS, M. **Reactive Extrusion: Principles and Practice**. New York, Oxford University Press, 1992, 304p.

56 - FREAKLEY, P.K.; WAN IDRIS, W.Y. Visualization of flow during the processing of rubber in an internal mixer. **Rubber Chemistry and Technology**. Vol.52, pp.134-145, 1978.

57 - HU, G-H.; KADRI, I. Modeling reactive blending: An experimental approach. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, vol.36,

pp.2153-2163, 1998.

58 - CARREAU, P.J.; DE KEE, D.C.R.; CHHABRA, R.P.: **Rheology of Polymeric Systems: Principles and Applications**, Hanser Publishers, New York, 1997.

59 - BOUSMINA, M.; QIU, H.; GRMELA, M.; KLEMBERG-SAPIEHA, J.E. Diffusion at polymer/polymer interfaces probed by rheological tools. **Macromolecules**, Vol. 31, pp.8273-8280, 1998.

60 - QIU, H.; BOUSMINA, M. New technique allowing the quantification of diffusion at polymer/polymer interfaces using rheological analysis: Theoretical and experimental results. **Journal of Rheology**, Vol 43, pp.551-568, 1999.

61 - KIM, H.Y.; JEONG, U.; KIM, J.K. Reaction kinetics and morphological changes of reactive polymer-polymer interface. **Macromolecules**, vol.36, pp.1594-1602, 2003.

62 - YU, X.; WU, Y.; LI, B.; HAN, Y. Studies on interfacial reaction kinetics and properties at a reactive compatibilization interface. **Polymer**, vol.46, pp.3337-3342, 2005.

63 - XIE, F.; ZHOU, C.; YU, W.; WU, D. Study on the reaction kinetics between PBT and epoxy by a novel rheological method. **European Polymer Journal**, vol.41, pp.2171-2175, 2005.

64 - XIE, F.; ZHOU, C.; YU, W.; WU, D. Reaction kinetics study of asymmetric polymer-polymer interface. **Polymer**, vol.46, pp.8410-8415, 2005.

65 - OYAMA, H.T.; KITAGAWA, T.; OUGIZAWA, T.; INOUE, T.; WEBER, M. Novel application of reactive blending: tailoring morphology of PBT/SAN blends. **Polymer**, vol.45, pp.1033-1043, 2004.

66 - LUMLONG,S.; KUBOYAMA, K.; CHIBA, T.; OYAMA, H.T.; OUGIZAWA, T. Shear effect on morphology of poly(butylene terephthalate)/poly(styrene-co-acrylonitrile) blends. **Journal of Macromolecular Science**, v.B43, n.711-724, 2004.

67 - DEMARQUETE, N.R. **Tensão Interfacial entre Polímeros**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Tese de Livre-Docência, 1999, 229p.

68 - DEMARQUETTE, N.R., Tensão interfacial entre polímeros fundidos **In:Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Editado por S.V. Canevarolo Jr., Artliber Ed., São Carlos, p. 405-418, 2004.

69 - VAN KREVELEN, D. W. **Properties of Polymers**, 3 ed., Amsterdam, Elsevier, 1990, 875p.

70 - WU, S., **Polymer Interface and Adhesion**, Marcel Dekker, Inc., New York, 1982, 630p.

71 - AJJI, A. Interphase and compatibilization by addition of a compatibilizer. **In: Polymer blends handbook**. Kluwer Academic Publishers, London, pp.449-546, 2002.

72 - GUO, H.F.; GVOZDIC,N.V.; MEIER, D.J. Prediction and manipulation of the phase morphologies of multiphase polymer blends: II.Quaternary systems. **Polymer**, vol.38, pp.4915-4923, 1997.

73 - GUERRICA-ECHEVARRÍA, G.; EGUIAZÁBAL, J.I.; NAZÁBAL,J. Interfacial tension as a parameter to characterize the miscibility level of polymer blends. **Polymer Testing**, vol.19, pp.849-854, 2000.

74 - LEE, H.S.; KIM, E.S. Linear viscoelasticity and the measurement of interfacial tension in a partially miscible polymer mixture. **Macromolecules**, vol. 38, pp.1196-1200, 2005.

75 - KIRJAVA, J.; RUNDQVIST, T.; HOLSTI-MIETTINEM, R.; HEINO, M.; VAINIO, T. Determination of interfacial tension between PA/PP and LCP/PP by IFR Method and Effect of compatibilization on interfacial tension. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 55, pp.1069-1079, 1995.

76 - EVERAERT, V.; GROENINCKX, G.; PIONTECK, J.; FAVIS, B.D.; AERTS, L.; MOLDENAERS, P.; MEWIS, J. Miscible PS/PPE compounds: an alternative for blend phase morphology studies? Influence of the PPE content on the surface tension of PS/PPE and on the interfacial tension in PP/(PS/PPE) and POM/(PS/PPE) blends. **Polymer**, vol. 41, pp.1011-1025, 2000.

77 - SON, Y. Measurement of interfacial tension between polyamide-6 and poly(styrene-co-acrylonitrile) by breaking thread method. **Polymer**, vol. 42, pp.1287-1291, 2001.

78 - WU, S. Surface and interfacial tension of polymers, oligomers, plasticizers, and organic pigments. **in Polymer Handbook**, Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E.A. Editors, 4 ed., John Wiley & Sons, New York, pp.VI/521-VI/569, 1999.

79 - GRULKE, E.A. Solubility parameter values. **in Polymer Handbook**, Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E.A. Editors, 4 ed., John Wiley & Sons, New York, pp.VII/675-VII/714, 1999.

80 - CANEVAROLO, S.V. **Ciência dos Polímeros**. Artliber Editora, São Paulo, 2002, 183p.

81 - MO, H., ZHOU, C., YU, W.; A new method to determine interfacial tension

from the retraction of ellipsoidal drops. **J. Non-Newtonian Fluid Mechanics**, vol. 91, pp. 221-232, 2000.

82 - GRAEBLING, D.; MULLER, R. Determination of interfacial tension of polymer melts by dynamic shear measurements. **Colloids and Surfaces**, vol.55, pp.89-103, 1991.

83 - GRAMESPACHER, H.; MEISSNER, J. Interfacial tension between polymer melts measured by shear oscillations of their blends. **Journal of Rheology**, vol.36, pp.1127-1141, 1992.

84 - SON, Y.; YOON, J.T. Measurement of interfacial tension by a deformed drop retraction method. **Polymer**, vol. 42, pp.7209-7213, 2001.

85 - SON, Y.; MIGLER, K.B. Interfacial tension measurement between immiscible polymers: improved deformed drop retraction method. **Polymer**, vol. 43, pp.3001-3006, 2002.

86 – GUIDO, S.; VILLONE, M. Three-dimensional shape of a drop under simple shear flow. **Journal of Rheology**, vol.42, pp.395-415, 1998.

87 - MAFFETTONE, P. L., MINALE, M.; Equation of change for ellipsoidal drops in viscous flow. **J. Non-Newtonian Fluid Mechanics**, vol. 78, pp. 227-241, 1998.

88 - COLLYER, A.A. **Rubber Toughened Engineering Plastics**, Chapman & Hall, London, 1994, 366p.

90 - PILLIN,I.; PIMBERT,S.; FELLER, J-F.; LEVESQUE, G. Crystallization kinetics of poly(butylenes terephthalate) (PBT): Influence of additives and free carboxylic acid chain ends. **Polymer Engineering and Science**, vol.41, pp.178-191, 2001.

91 - GAN, P.P.; PAUL, D.R. – Interaction energies for blends based on glycidyl methacrylate copolymers- **Polymer**, vol. 35, pp. 3513-3524, 1994.

92 - CHU, J.H.; PAUL, D.R. Interaction energies for blends of SAN with methyl methacrylate copolymers with ethyl acrylate and n-butyl acrylate. **Polymer**, vol. 40, pp.2687-2698, 1999.

93 - BORMAN, W.F.H., Molecular weight-viscosity relationships for poly(1,4-butylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 22, pp.2119-2126, 1978.

94 - CANEVAROLO, S.V. Cromatografia de exclusão por tamanho. **In:Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Editado por S.V. Canevarolo Jr., Artliber Ed., São Paulo, pp. 117-145, 2004.

95 - MATOS, J.R.; MACHADO, L.D.B.. Análise térmica - Termogravimetria. **In: Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Editado por S.V. Canevarolo Jr., Artliber Ed., São Paulo, pp.210-228, 2004.

96 - SAWYER, I.C.; GRUBB, D.T. **Polymer Microscopy**. London, Chapman & Hall, 1996, 399p.

97 - ALLEN, T. Powder sampling and particle size measurement. **In: Particle Size Measurement**. vol. 1, Chapman & Hall, London, 1997, 525p.

98 - EXNER, H.E.; HOUGARDY, H.P. **Quantitative Image Analysis of Microstructures**. Max-Planck-Institut, Stuttgart, 1988, 235p.

99 - GROENINCKX, G.; SARKISSOVA, M.; THOMAS, S. Chemical reactions in blends based on condensation polymer: Transreactions and molecular and morphological characterization. **In Polymer Blends Volume 1: Formulation**

D.R. Paul and C.B. Bucknall Editors, John Wiley & Sons, New York, pp. 417-459, 2000.

100 - KAMAL, M.R.; LAI-FOOK, R.; DEMARQUETTE, N.R. Interfacial tension in polymer melts. Part II: Effects of temperature and molecular weight on interfacial tension. **Polymer Engineering and Science**, vol.34, p.1834-1839, 1994.

101 - LEE, J.K.; HAN, C.D. Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer. **Polymer**, vol. 40, pp.6277-6296, 1999.

102 - HUNEAULT, M.A.; SHI, Z.H.; UTRACKI, L.A. Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part IV: A new computational model with coalescence. **Polymer Engineering and Science**, vol.35, pp. 115-127, 1995.

103 - GHODGAONKAR, G.; SUNDARARAJ, U. Prediction of dispersed phase drop diameter in polymer blends: The effect of elasticity. **Polymer Engineering Science**, vol.36, pp.1656-1665, 1996.

104 - CHAROENSIRISOMBOON, P.; INOUE, T.; WEBER, M. Interfacial behavior of block copolymers in situ-formed in reactive blending of dissimilar polymer. **Polymer**, vol. 41, pp. 4483-4490, 2000.

105 - CHAROENSIRISOMBOON, P.; INOUE, T.; WEBER, M. Pull-out of copolymer in situ-formed during reactive blending: effect of the copolymer architecture. **Polymer**, vol. 41, pp. 6907-6912, 2000.

106 - JIAO, J.; KRAMER, E.J.; de VOS, S.; MÖLLER, M.; KONING, C. – Polymer interface instability caused by a grafting reaction. **Polymer**, vol. 40, pp. 3585-3588, 1999.

107 - YIN, Z.; KOULIC, C.; JEON, H.K.; PAGNOULLE, C.; MACOSKO, C.W.; JÉRÔME, R. Effect of molecular weight of the reactive precursors in melt reactive blending. **Macromolecules**, vol. 35, pp. 8917-8919, 2002.

108 - ITO, E.N. **Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção**. DEMa-UFSCar, Dissertação de mestrado, 2003, 165p.

109 - TRENT, J.S.; SCHEINBEIM, J.I.; COUCHMAN, P.R. Ruthenium tetroxide staining of polymer for electron microscopy. **Macromolecules**, vol. 16, pp.589-598, 1983.

110 - CHOU, T.M.; PRAYOONTHONG, P.; AITOUCHEN, A.; LIBERA, M. Nanoscale artifacts in RuO₄-stained poly(styrene). **Polymer**, vol. 43, pp.2085-2088, 2002.

111 - FLORY, P. **Principles of Polymer Chemistry**. Cornell Univeristy Press, London, 1953, 672p.

112 - ABDEL-AZIM, A-A. A.; ATTA, A.M.; FARAHAT, M.S.; BOUTROS,W.Y. Determination of intrinsic viscosity of polymeric compounds through a single specific viscosity measurement. **Polymer**, vol. 39, pp.6827-6833, 1998.

113 - CHEE, K.K., A critical evaluation of the single-point determination of intrinsic viscosity. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 34, pp.891-899, 1987.

114 - RAM MOHAN RAO, M.V.; YASEEN, M. Determination of intrinsic viscosity by single specific viscosity measurement. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 31, pp.2501-2508, 1986.

115 - JAHN, H.; GOETZKY, P. Analysis of epoxides and epoxy resins **in Epoxy**

Resins Chemistry and Technology, C.A. May e Y. Tanaka, Editors, Marcel Dekker, New York, pp.653-695, 1973.

APÊNDICE A

Determinação da massa molar numérica média do PBT por viscosimetria

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ é uma propriedade muito usada em polímeros e é determinada pela medida dos tempos de escoamento de uma série de soluções com diferentes concentrações e podem ser correlacionadas com massas molares.

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ do PBT foi determinada através de um viscosímetro tipo Ubbelohde usando-se uma mistura 60/40 (% em massa) de fenol/1,1,2,2-tetracloroetano.

As amostras de PBT foram previamente secadas durante 16 horas, a 60°C, em estufas a vácuo. Em seguida, foram preparadas soluções com concentração de 0,3g/dL em balões volumétricos de 25mL. As amostras foram dissolvidas por agitação em temperatura ambiente.

As soluções foram colocadas no viscosímetro em um banho, à temperatura de $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e, após o condicionamento e estabilização da temperatura, foi medido o tempo de escoamento das soluções, assim como do solvente fenol/1,1,2,2-tetracloroetano.

Através das medidas dos tempos de escoamento de uma série de soluções com diferentes concentrações, podem-se calcular a viscosidade relativa (η_r) (equação A.1) e a viscosidade específica (η_{sp}) (equação A.2). Com a extrapolação da equação η_{sp}/c para a concentração zero (c é a concentração da solução) obtêm-se os valores de viscosidade intrínseca $[\eta]$ do polímero [111].

$$\eta_r \cong \frac{t}{t_0} \quad (\text{A.1})$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (\text{A.2})$$

Várias equações têm sido desenvolvidas para a determinação da viscosidade intrínseca através de um único ponto de viscosidade e de uma determinada concentração. O uso dessas equações tem sido derivadas da

suposição dos valores das constantes k das equações matemáticas de Huggins (equação A.3), Kraemer (equação A.4) e Schulz-Blaschke (equação A.5), as mais comumente usadas [112].

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - k_K [\eta]^2 c \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_{SB} [\eta] \eta_{sp} \quad (\text{A.5})$$

onde k_H , k_K e k_{SB} são as constantes da inclinação da curva de viscosidade em função da concentração de Huggins, Kraemer e Schulz-Blaschke, respectivamente.

Neste trabalho, utilizou-se a determinação da viscosidade intrínseca $[\eta]$ através de um único ponto, valendo-se das equações desenvolvidas por Solomon e Ciuta (equação A.6), Ram Mahan Rao e Yaseen (equação A.7) e por Deb e Chatterjee (equação A.8) [113, 114]:

$$[\eta] = (\sqrt{2}/c) (\eta_{sp} - \ln \eta_r)^{1/2} \quad (\text{A.6})$$

$$[\eta] = (1/2c) (\eta_{sp} + \ln \eta_r) \quad (\text{A.7})$$

$$[\eta] = (1/c) (3 \ln \eta_r + 1,5 \eta_{sp}^2 - 3 \eta_{sp})^{1/3} \quad (\text{A.8})$$

A correlação entre a massa molar numérica média (\overline{M}_n) e a viscosidade intrínseca foi obtida da relação estudada e determinada por Borman para o PBT [93], apresentada na equação A.9:

$$[\eta] = 1,166 \cdot 10^{-4} \overline{M}_n^{0,871} \quad (\text{A.9})$$

APÊNDICE B

Determinação da concentração de grupos GMA no terpolímero MMA-GMA-EA

A determinação da porcentagem mássica de grupos GMA no terpolímero foi realizada através da titulação pelo método da solução de HCl em MEK [115].

Reagentes utilizados:

Biftalato de potássio 0,1N (Synth) utilizado para a padronização da solução de NaOH; solução indicadora de fenolftaleína (1% em etanol); solução metanólica NaOH 0,1N (Synth) padronizada; solução HCL 0,2N em MEK.

Preparação da solução biftalato de potássio (BPK)

Pesaram-se aproximadamente ± 2 g de biftalato de potássio e preparou-se uma solução aquosa em um balão volumétrico de 100mL. Através das equações abaixo, calculou-se a normalidade da solução de biftalato de potássio.

Cálculos:

Massa molar ($C_8H_5O_4K$) = 204,22g/mol

$$\text{Número de moles}_{BPK} = \frac{\text{massa}_{BPK}}{\text{massa molar}_{BPK}}$$

$$\text{Normalidade da solução} = \frac{\text{número de moles}_{BPK}}{\text{volume da solução}}$$

Preparação da solução NaOH 0,1N em metanol

Pesou-se a massa de ± 2 g de NaOH e adicionou-se em recipiente plástico, acrescentando-se, em seguida, 0,5L de metanol.

Preparação da solução HCl 0,2N em MEK

Pipetou-se o volume de 8,29mL de solução de HCl 0,2N em 0,5L de MEK.

Padronização da solução NaOH

Em um erlenmeyer de 25mL, adicionaram-se 10mL de solução de biftalato de potássio, três gotas de fenolftaleína, e foram agitados. Iniciou-se, então, um gotejamento lento, por meio de uma bureta, da solução de NaOH no erlenmeyer, até o ponto de viragem para uma cor rosa estável. Através do volume de solução de NaOH consumida (V_{NaOH}), determinou-se a normalidade da solução NaOH.

Cálculos:

$$N_{BPK} \times V_{BPK} = N_{NaOH} \times V_{NaOH} \Rightarrow N_{NaOH} = \frac{N_{BPK} \times V_{BPK}}{V_{NaOH}}$$

Padronização da solução HCl

Em um erlenmeyer de 25mL, colocaram-se 7,5mL de solução HCl, três gotas de fenolftaleína. Iniciou-se, então, um gotejamento lento, por meio de uma bureta, da solução de NaOH no erlenmeyer, até o ponto de viragem para uma cor rosa estável. Através do volume de solução de NaOH consumida (V_{NaOH}), determinou-se a normalidade da solução HCl.

Cálculos:

$$N_{HCl} \times V_{HCl} = N_{NaOH} \times V_{NaOH} \Rightarrow N_{HCl} = \frac{N_{NaOH} \times V_{NaOH}}{V_{HCl}}$$

Titulação do MMA-GMA-EA

Em um erlenmeyer de 50mL, adicionaram-se 25mL de solução HCl, aproximadamente 4g de MMA-GMA-EA, três gotas de solução fenolftaleína. Foram colocados em agitação e esperou-se até dissolver todo o polímero. Iniciou-se, então, um gotejamento lento, por meio de uma bureta, da solução de NaOH no erlenmeyer, até o ponto de viragem para uma cor rosa estável. Através do volume de solução de NaOH consumida (V_{NaOH}), determinou-se a porcentagem em massa do GMA no terpolímero.

$$n_{GMA} = n_{HCl} - n_{NaOH} = N_{HCl} \times V_{HCl} - N_{NaOH} \times V_{NaOH}$$

$$n_{GMA} = \frac{m_{GMA}}{mol} \Rightarrow m_{GMA} = n_{GMA} \times mol$$

$$\% m_{GMA} = \frac{m_{GMA}}{m_{MMA-GMA-EA}} \times 100$$

APÊNDICE C

Comparação da evolução do torque em função do tempo para os polímeros e blendas analisados em um misturador interno Haake

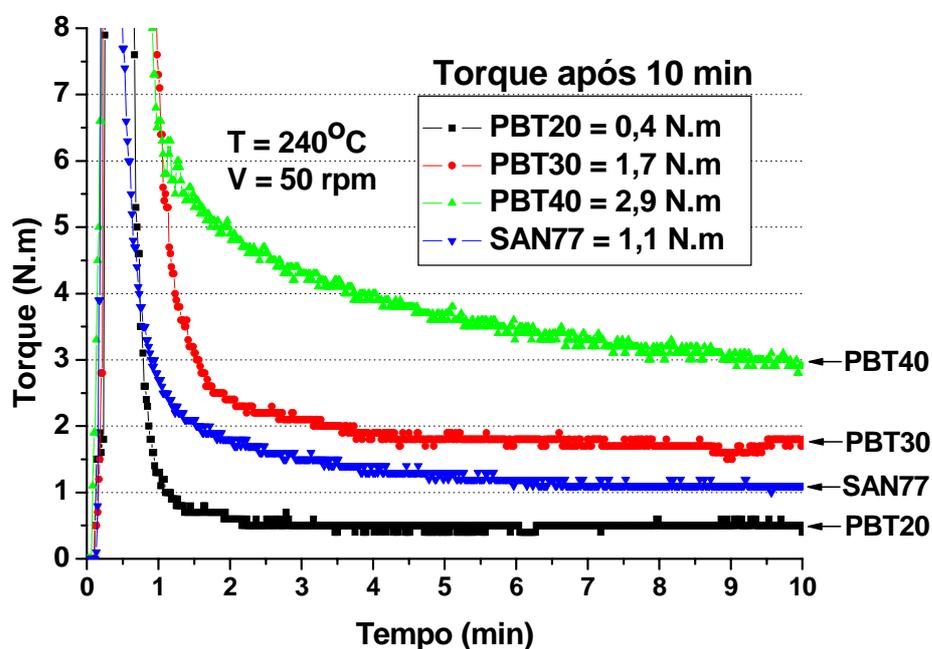


Figura C.1 – Curvas de torque em função do tempo por 10 minutos obtidas no reômetro Haake dos polímeros puros PBT20, PBT30, PBT40 e SAN77

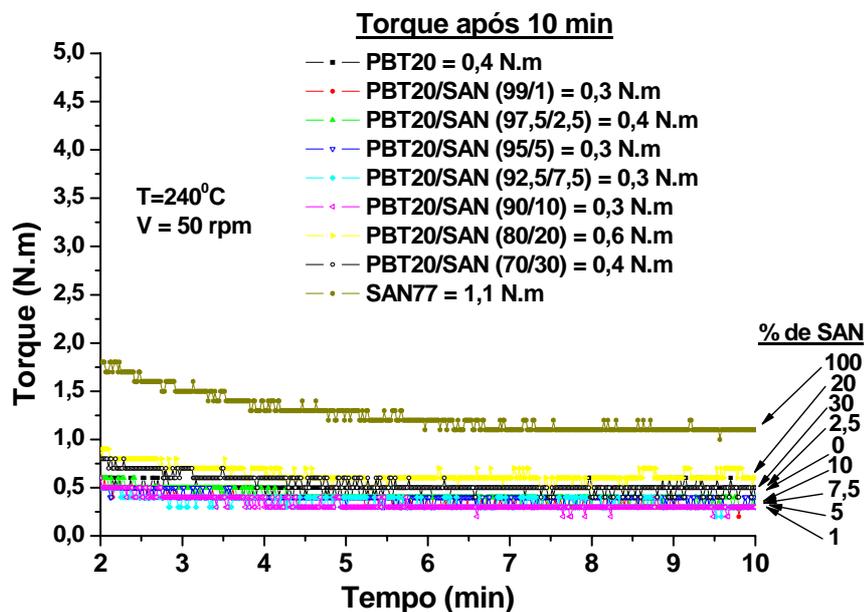


Figura C.2 – Curvas de torque em função do tempo por 10 minutos obtidas no reômetro Haake das blendas binárias PBT20/SAN

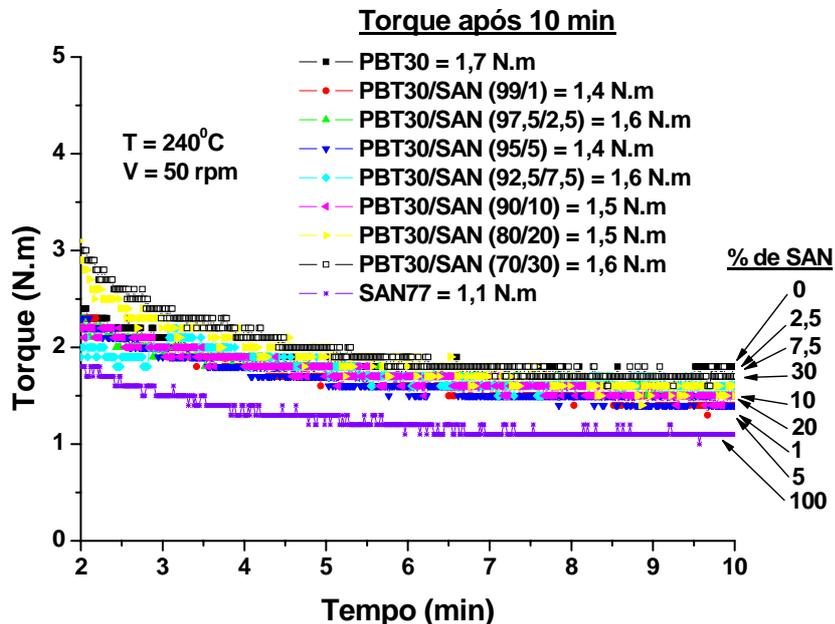


Figura C.3 – Curvas de torque em função do tempo por 10 minutos obtidas no reômetro Haake das blendas binárias PBT30/SAN

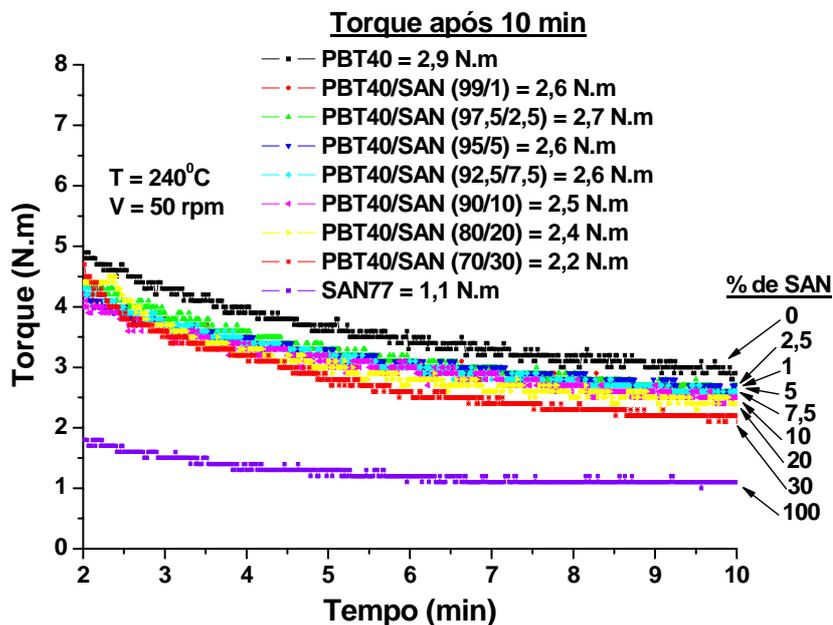


Figura C.4 – Curvas de torque em função do tempo por 10 minutos obtidas no reômetro Haake das blendas binárias PBT40/SAN

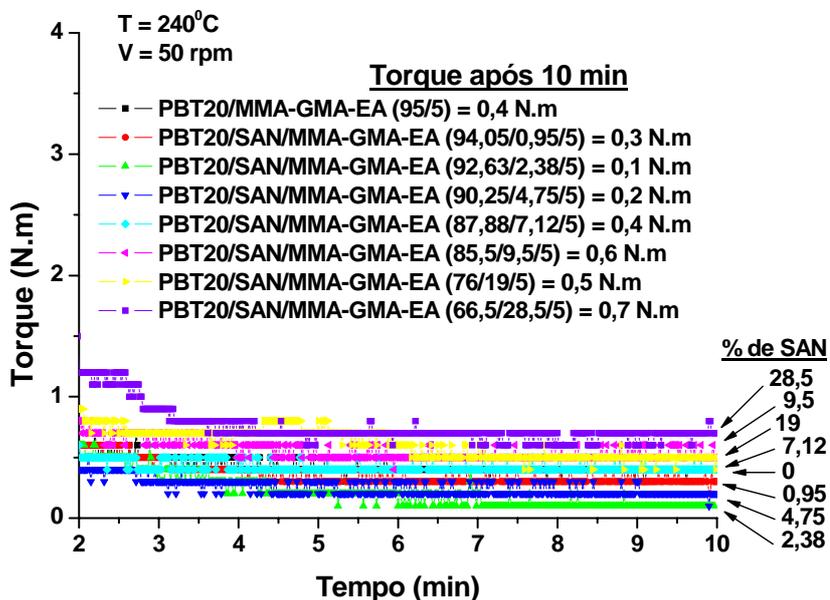


Figura C.5 – Curvas de torque em função do tempo por 10 minutos obtidas no reômetro Haake das blendas compatibilizadas PBT20/SAN/MMA-GMA-EA

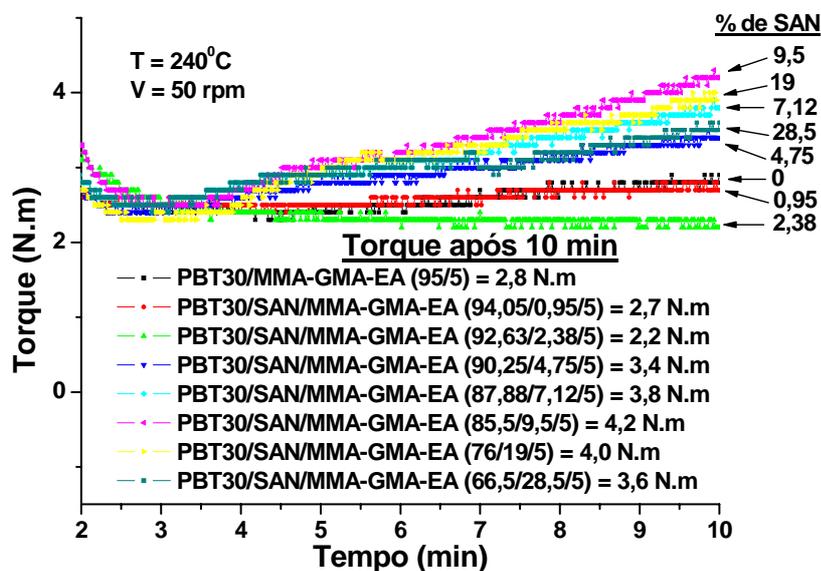


Figura C.6 – Curvas de torque em função do tempo por 10 minutos obtidas no reômetro Haake das blendas compatibilizadas PBT30/SAN/MMA-GMA-EA

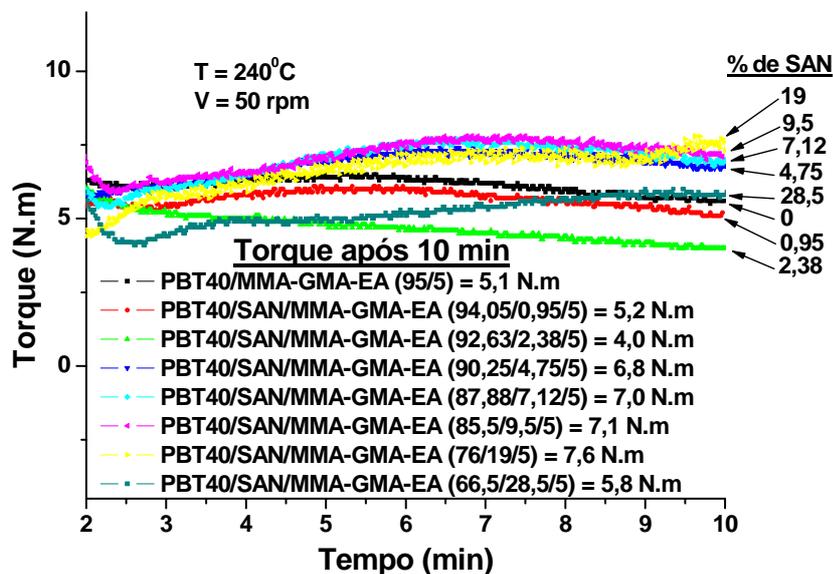


Figura C.7 – Curvas de torque em função do tempo por 10 minutos obtidas no reômetro Haake das blendas compatibilizadas PBT40/SAN/MMA-GMA-EA

APÊNDICE D

Comportamento de blendas de polímeros miscíveis analisados por microscopia óptica com luz polarizada acoplada a um estágio a quente

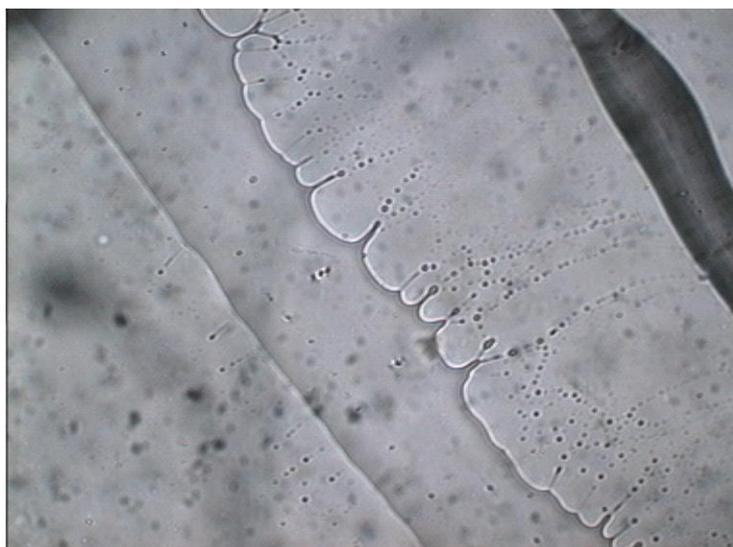


Figura D.1 – Fotomicrografia da fibra de SAN na matriz de PMMA (aumento 200x)



Figura D.2 – Fotomicrografia da fibra de SAN na matriz de PMMA (aumento 400x)

APÊNDICE E

Cálculo da densidade de energia de interação binária dos segmentos dos polímeros PBT e SAN com a variação da porcentagem de acrilonitrila na blenda polimérica

Utilizando-se da Figura 2.9, calculou-se a contribuição de grupos para o PBT:

$$\text{Massa molar: } M_{\text{PBT}} = 4 \times 16_{(\text{O})} + 12 \times 12_{(\text{C})} + 12 \times 1_{(\text{H})} = 220 \text{ g/mol}$$

$$\text{Densidade: } \rho_{\text{PBT}} = 1,31 \text{ g/mol}$$

Constante de atração molar: $G(-\text{CO}-) = 275$; $G(-\phi-) = 658$; $G(-\text{COO}-) = 310$;
 $G(-\text{CH}_2-) = 133$; $G(-\text{O}-) = 70$

Contribuição de grupos:

$$\delta_{\text{PBT}} = \frac{\rho \sum G}{M} = \frac{1,31 \times (275 + 658 + 310 + 4 \times 133 + 70)}{220} = \boxed{10,99(\text{cal/cm}^3)^{1/2}}$$

Utilizando-se da Figura 2.10, calculou-se a contribuição de grupos para o SAN:

$$\text{Massa molar: } M_{\text{PS}} = 8 \times 12_{(\text{C})} + 8 \times 1_{(\text{H})} = 104 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{PAN}} = 3 \times 12_{(\text{C})} + 3 \times 1_{(\text{H})} + 14_{(\text{N})} = 53 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{SAN}} = 75\% M_{\text{PS}} + 25\% M_{\text{PAN}} = 0,75 \times 104 + 0,25 \times 53 = 91,25 \text{ g/mol}$$

$$\text{Densidade: } \rho_{\text{PS}} = 1,05 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{PAN}} = 1,18 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{SAN}} = 0,75 \times 1,05 + 0,25 \times 1,18 = 1,08 \text{ g/cm}^3$$

Constante de atração molar: $G(-\text{CH}_2-) = 133$; $G(-\text{CH}-) = 28$; $G(\phi) = 735$;
 $G(-\text{CN}) = 410$

Contribuição de grupos:

$$\delta_{\text{SAN}} = \frac{\rho \sum G}{M} = \frac{1,08 \times (0,75 \times (133 + 28 + 735) + 0,25 \times (133 + 28 + 410))}{91,25} = \boxed{9,64(\text{cal/cm}^3)^{1/2}}$$

$$\delta_{\text{PS}} = \boxed{9,05(\text{cal/cm}^3)^{1/2}}$$

$$\delta_{\text{PAN}} = \boxed{12,71(\text{cal/cm}^3)^{1/2}}$$

Cálculo da densidade de energia de interação binária (B_{ij}):

Sistema: Copolímero + Homopolímero

Copolímero SAN: $\phi_{SAN} = \phi_S + \phi_{AN} = 1$

Homopolímero PBT: $\phi_{PBT} = 1$

$$\begin{aligned} \phi_S &= \phi_S \times \phi_{SAN} \\ \phi_{AN} &= \phi_{AN} \times \phi_{SAN} \end{aligned} \quad \phi_S + \phi_{AN} + \phi_{PBT} = 1$$

$$\phi_{SAN} = \frac{V_{SAN}}{V_{SAN} + V_{PBT}} \quad \phi_{SAN} + \phi_{PBT} = 1$$

$$B_{ij} = B_{PS-PBT} \times \phi_S + B_{PAN-PBT} \times \phi_{AN} - B_{PS-AN} \times \phi_S \times \phi_{AN} \text{ e } B_{ij} = (\delta_i - \delta_j)^2$$

Fazendo $B_{ij} = B_{ij}(\delta)$

$$B_{ij} = (\delta_{PS} - \delta_{PBT})^2 \times \phi_S + (\delta_{PAN} - \delta_{PBT})^2 \times \phi_{AN} - (\delta_{PS} - \delta_{PAN})^2 \times \phi_S \times \phi_{AN}$$

$$B_{ij} = 3,764 \times \phi_S + 2,958 \times \phi_{AN} - 13,396 \times \phi_S \times \phi_{AN}, \text{ sabendo que } \phi_S + \phi_{AN} = 1$$

$$\therefore B_{ij} = 3,764 \times (1 - \phi_{AN}) + 2,958 \times \phi_{AN} - 13,396 \times (1 - \phi_{AN}) \times \phi_{AN}$$

Tabela E.1 - Densidade de energia de interação binária (B_{ij}) da blenda PBT/SAN em função da porcentagem de massa de acrilonitrila a temperatura de 25°C

#	(1- ϕ_{AN})	ϕ_{AN}	B_{ij}
1	1,00	0,00	3,76
2	0,95	0,05	3,09
3	0,90	0,10	2,48
4	0,85	0,15	1,94
5	0,80	0,20	1,46
6	0,75	0,25	1,05
7	0,70	0,30	0,71
8	0,65	0,35	0,43
9	0,60	0,40	0,23
10	0,55	0,45	0,09
11	0,50	0,50	0,01
12	0,45	0,55	0,01
13	0,40	0,60	0,07
14	0,35	0,65	0,19
15	0,30	0,70	0,39
16	0,25	0,75	0,65
17	0,20	0,80	0,98
18	0,15	0,85	1,37
19	0,10	0,90	1,83
20	0,05	0,95	2,36

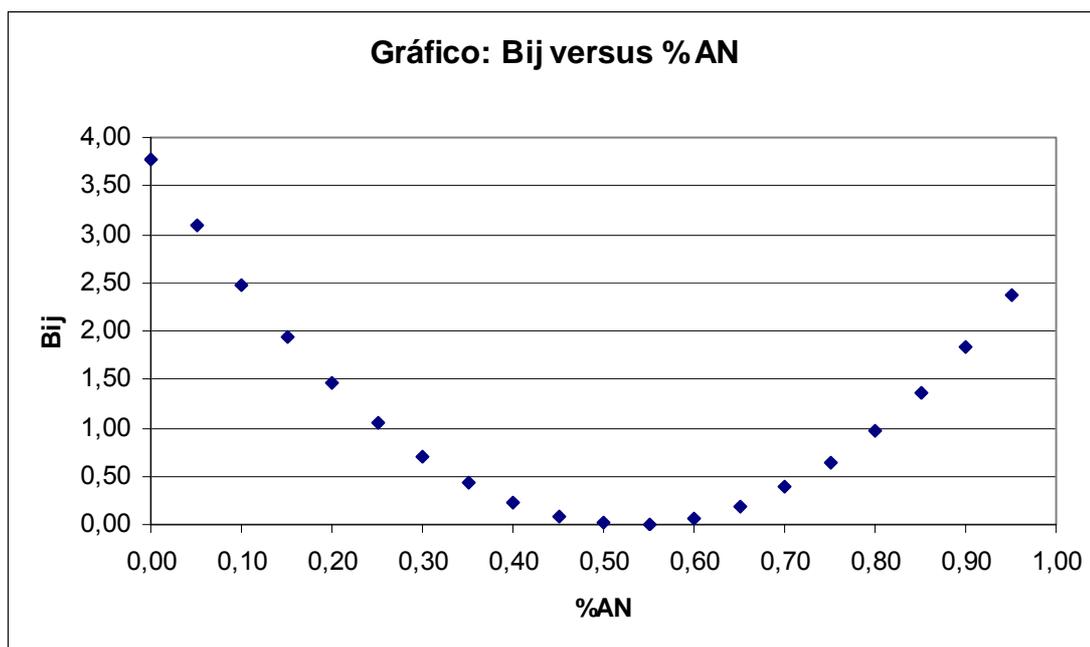


Figura E.1 – Densidade de energia de interação binária (B_{ij}) da blendagem PBT/SAN em função da porcentagem em massa de acrilonitrila, à temperatura de 25°C

Cálculo de $B_{crítico}$ utilizando-se a Equação 2.6

$$R=0,0832\text{atm/mol.K} \quad T=298\text{K} \quad B_{crítico} = \frac{0,0832 \times 298}{2} \left(\sqrt{\frac{1,31}{220}} + \sqrt{\frac{1,08}{91,25}} \right)^2$$

$$B_{crítico} = \boxed{0,43}$$

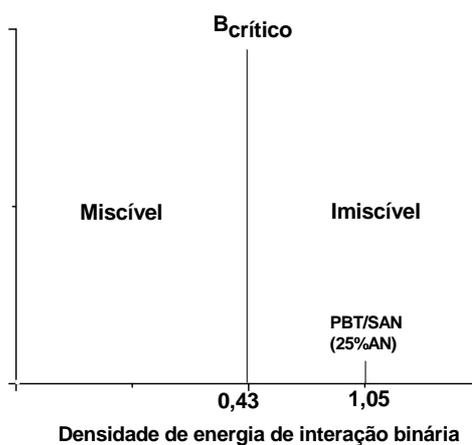


Figura E.2 – Mapa de miscibilidade em função da densidade de energia de interação binária crítica da blendagem PBT/SAN, à temperatura de 25°C

APÊNDICE F

Amostras PBT/SAN obtidas por MEV com extração da fase dispersa SAN, com THF apresentando o efeito da deformação plástica durante o corte com a utilização de faca de aço em um micrótomo, a temperatura ambiente, comparadas com as amostras fraturadas criogenicamente.

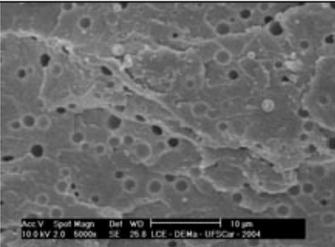
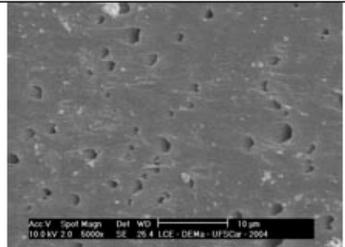
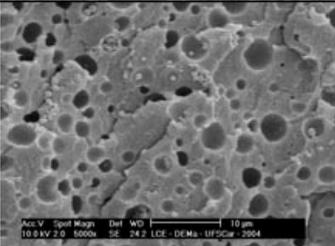
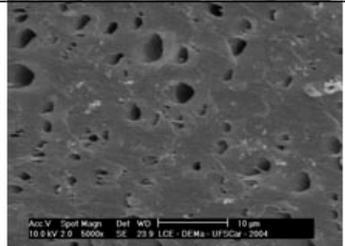
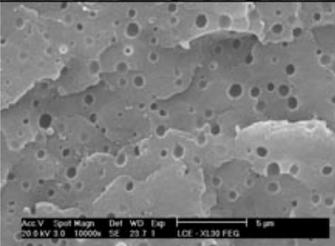
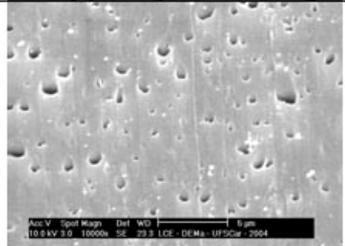
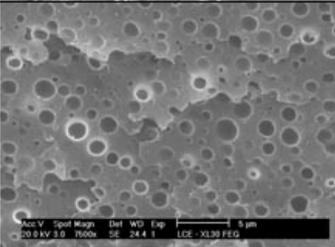
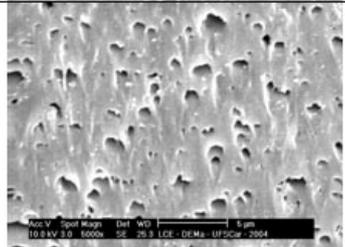
Amostras	Fratura criogênica ($T_{\text{Nitrogênio}} = -196^{\circ}\text{C}$)	Corte em micrótomo ($T_{\text{ambiente}} = 25^{\circ}\text{C}$)
PBT20/SAN77 (92,5/7,5)		
PBT20/SAN77 (80/20)		
PBT30/SAN77 (92,5/7,5)		
PBT40/SAN77 (80/20)		

Figura F.1 – Diferenças das morfologias da blenda binária PBT/SAN com extração da fase dispersa SAN, com THF obtidas através de fratura criogênica e por corte em micrótomo, à temperatura ambiente

ANEXO A

Configuração do perfil de rosca da extrusora de bancada de rosca dupla co-rotacional (L/D = 25) da B&P Process Equipment and Systems modelo MP19-TC

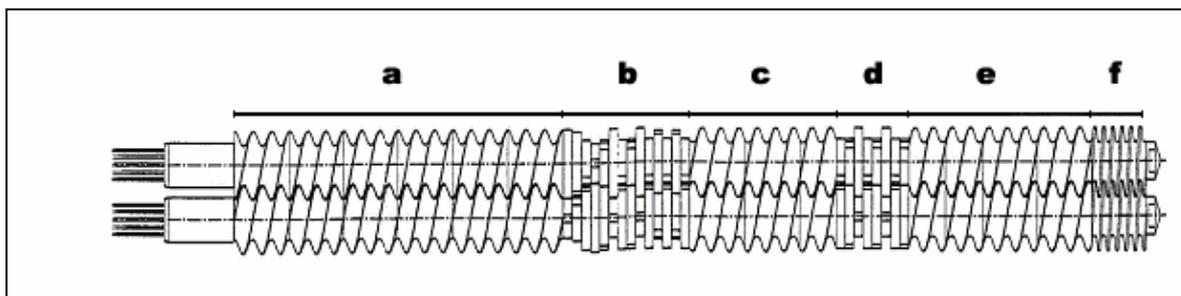


Figura Anexo.1 – Figura esquemática da seqüência dos elementos de rosca da extrusora utilizada

onde:

- a) Fusão e transporte (4 CB de 28,5 mm + 1 CB de 19 mm);
- b) Malaxagem (4 Kb de 30° + 2 KB de 60° + 12 KB de 90°);
- c) Transporte (4 Cb de 19 mm);
- d) Malaxagem (8 KB de 60°);
- e) Transporte (4 CB de 28,5 mm);
- f) Compactação (1 CB de 28,5 mm de passo reduzido).